

Über die elektronische Struktur zweidimensionaler metallorganischer
Hybridmaterialien: keramisches Methyltrioxorhenium und
 $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Robert Miller

Augsburg 2008

Erstgutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Scherer
Universität Augsburg

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Fritz Kühn
Technische Universität München

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2008

für Katrin

Verwendete Abkürzungen

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
B_{c1}	unteres kritisches Magnetfeld
B_{c2}	oberes kritisches Magnetfeld
BCS-Theorie	Theorie nach Bardeen, Cooper und Schrieffer
BEDT-TTF	Bis-Ethylendithio-Tetrathiavulvalen
CDW	Ladungsdichtewelle (engl.: Charge Density Wave)
CoCp ₂	Cobaltocen; Co(C ₅ H ₅) ₂
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ESEM	spezielles Elektronenmikroskop, das nicht auf Vakuum in der Probenkammer angewiesen ist, sondern auch unter einem Partialdruck arbeitet (engl.: Environmental Scanning Electron Microscopy)
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FC	Kühlung mit Magnetfeld (engl.: Field Cooled)
HTSL	Hochtemperatursupraleiter
ICP-OES	Optisches Emissionsspektrometer (engl.: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
IR	Infrarot

ME	Meissner-Effekt
MPMS	SQUID Magnetometer der Firma Quantum Design (engl.: Magnetic Property Measurement System)
MTO	Methyltrioxorhenium
NL	Normalleitung
PME	paramagnetischer Meissner-Effekt, Wohleben-Effekt
<i>poly</i> -MTO	<i>poly</i> -Methyltrioxorhenium
PPMS	Gerät der Firma Quantum Design u.a. zur Bestimmung der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands (engl.: Physical Property Measurement System)
SL	Supraleitung
T_c	supraleitende Übergangstemperatur
TMD	Übergangsmetalldichalkogenide (engl.: Transition Metal Dichalcogenides)
TTF	Tetrathiafulvalen
WHHM-Theorie	Theorie nach Werthamer, Helfand, Hohenberg und Maki
ZFC	Kühlung ohne Magnetfeld (engl.: Zero Field Cooled)

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung	3
1.1	Keramisches MTO	4
1.2	Zinndiselenid-SnSe ₂	7
2	Grundlagen	11
2.1	Elektrischer Widerstand	11
2.2	Supraleitung	15
2.2.1	Entdeckung	15
2.2.2	Meissner-Ochsenfeld-Effekt	15
2.2.3	Ginzburg-Landau-Theorie	16
2.2.4	Typ-I-Supraleiter	17
2.2.5	Typ-II-Supraleiter	17
2.2.6	Cooper-Paare und BCS-Theorie	20
2.2.7	Schichtsupraleiter	24
2.2.8	WHHM-Theorie	27
2.2.9	Wohleben-Effekt	29
2.3	Ladungsdichtewelle-CDW	34
3	Keramisches MTO	39
3.1	Einführung	39
3.2	Synthese und Elektronenmikroskopie	41
3.3	Struktur	44
3.4	IR-Spektroskopie	46
3.5	Suszeptibilität und Magnetisierung	48

3.6	ESR-Spektroskopie	54
3.7	Spezifische Wärme	58
3.8	Widerstandsverhalten	65
3.8.1	Widerstand bei hohen Temperaturen	65
3.8.2	Widerstand bei tiefen Temperaturen	70
3.8.3	Diskussion	79
3.9	Zusammenfassung	82
4	Die Interkalationsverbindung $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)$	85
4.1	Einführung und Motivation	85
4.1.1	Stand der Forschung	86
4.2	Cobaltocen als Donor-Molekül	89
4.3	Synthese und Elektronenmikroskopie	90
4.4	Struktur	91
4.5	Widerstand bei hohen Temperaturen	94
4.6	Widerstand bei tiefen Temperaturen	101
4.7	Anisotropieverhalten	103
4.8	Wohlleben-Effekt	114
4.9	Eindringtiefen und Kohärenzlängen in $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$	125
4.10	Magnetismus bei hohem Interkalationsgrad	131
4.11	Spezifische Wärme	150
4.12	Diskussion und Zusammenfassung	154
5	Zusammenfassung	159

1 Motivation und Zielsetzung

Seit dem Beginn der Forschung auf dem Gebiet der Festkörperphysik nehmen quasi-zweidimensionale Materialien, in denen der elektrische Transport hauptsächlich auf zwei Dimensionen begrenzt ist, einen außergewöhnlichen Stellenwert ein. Insbesondere wurden für Schichtsysteme, die durch Interkalation supraleitend werden und in denen sich leitende Schichten mit organischen Molekülen abwechseln, neue Mechanismen für die Supraleitung von Little (1964) [1], Ginzburg (1964) [2] und von McConnell *et al.* (1965) [3] postuliert. 1977 entdeckten Woolam *et al.*, dass das schichtartig aufgebaute MoS₂ durch Interkalation mit Kalium Supraleitung bei $T_c \approx 7$ K aufweist [4]. 1986 stellten Bednorz und Müller mit dem System La-Ba-Cu-O den ersten Hochtemperatursupraleiter (HTSL) her [5]. Ein Jahr später fanden Wu *et al.* eine supraleitende Phase in dem bisher meist untersuchten HTSL YBa₂Cu₃O_{7- δ} [6]. Diese Substanzklasse der keramischen Hochtemperatursupraleiter, auch Kuprat-Supraleiter genannt, besteht aus elektronisch-aktiven CuO₂-Ebenen, die sich mit CuO-Ketten abwechseln. In dieser Struktur sind der Ladungstransport - wie auch die Supraleitung - quasi-zweidimensional auf die CuO₂-Ebenen begrenzt. Vor kurzem sorgte die Entdeckung der Supraleitung in dem Natrium-Cobaltoxyhydrat Na_{*x*}CoO₂ · 1.3H₂O [7] für Aufsehen, da es erstmals gelungen ist durch CoO₂-Ebenen Supraleitung zu erzeugen und man somit nicht zwingend auf die CuO₂-Ebenen angewiesen ist. Außerdem ist es bemerkenswert, dass die Cobalt-Atome des Cobalt-Sauerstoff-Gitters dreieckig koordiniert sind, während die Kupfer-Atome der Kupfer-Sauerstoff-Ebenen in den HTSL quadratisch koordiniert sind. Analog zu den CuO-Ketten in Hochtemperatursupraleitern fungiert hierbei Na_{*x*} · 1.3H₂O als Ladungsreservoir und Abstandshalter zwischen den Ebenen [8]. Von herausragendem Interesse ist die kürzliche Entdeckung der Supraleitung in Eisen-Pnictiden und -Pnictidoxiden [9]. Diese Verbindungen der Hauptgruppe V-Elemente mit Eisen weisen nicht nur Hochtem-

peratursupraleitung auf, sondern bestehen ebenso wie die Kuprat-Supraleiter aus elektronisch-aktiven Ebenen mit dazwischen befindlichen Elementen, die als Ladungsreservoir fungieren [10].

Die in dieser Arbeit untersuchten interkalierten Dichalkogenide wecken nicht nur aufgrund der elektronisch-aktiven Schichten und der interkalierten Moleküle, die wiederum als Abstandshalter und Ladungsreservoir von Bedeutung sind, das Interesse an der Forschung. Sie zeigen auch die konkurrierenden Phänomene der Ladungsdichtewelle (CDW) (engl.: **C**harge **D**ensity **W**ave) und der Supraleitung [11]. Erst vor einigen Jahren wurde von Neto [12] eine Theorie vorgeschlagen, die das Zusammenspiel von Ladungsdichtewellen und Supraleitung in Übergangsmetall-Dichalkogeniden (TMD) (engl.: **T**ransition **M**etal **D**ichalcogenides) erklären könnte. Dabei geht Neto davon aus, dass bei der Bildung einer CDW keine Energielücke an der Fermikante entsteht, wie es von quasi-eindimensionalen Dichalkogeniden bekannt ist [11]. Die Elektronen an der Fermikante können somit mit Hilfe von Phononen einen supraleitenden Zustand bei tiefen Temperaturen bilden [12].

Weiterhin ist die Forschung auf dem Gebiet der Hybridmaterialien sehr aktuell. Diese bestehen aus einer Mischung unterschiedlicher Bestandteile, z.B. anorganischen und organischen Komponenten. Bringt man hierbei z.B. durch Interkalation Festkörper und Moleküle mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften gezielt zusammen, entstehen multifunktionelle Materialien mit neuen maßgeschneiderten Eigenschaften. Die in dieser Dissertation untersuchten Systeme keramisches MTO und SnSe_2 sind hierfür Paradebeispiele: Beide eignen sich aufgrund der schichtartigen Strukturen sehr gut zur Interkalation von Gastmolekülen und somit zur zielgerichteten Veränderung der elektronischen Eigenschaften.

1.1 Keramisches MTO

Keramisches Methyltrioxorhenium, keramisches MTO, $\{(\text{CH}_3)_{0,92}\text{ReO}_3\}_\infty$, ist ein polymeres leitfähiges zweidimensionales metallorganisches Oxid, das den strukturellen Aufbau und die physikalischen Eigenschaften (siehe Kapitel 3.8.2) von Perowskiten in zwei Dimensionen aufweist. Die Abbildung 1.1 zeigt ein Strukturfragment von

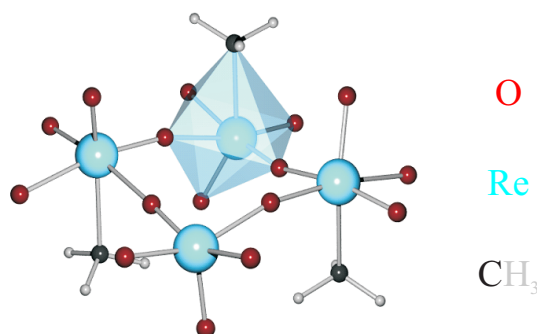


Abb. 1.1: Darstellung eines zweidimensionalen Strukturfragments von keramischem MTO, das mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie optimiert worden ist [13].

keramischem MTO, das aus vier Rhenium-Atomen besteht, die durch Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Gegenüber einer *oxo*-Gruppe sind Methylgruppen kovalent mit den Rhenium-Atomen verbunden. Somit ist keramisches MTO ein *metallorganisches* Oxid. Weiterhin ist in früheren Untersuchungen der Widerstand zu $6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur bestimmt worden. Keramisches MTO ist somit leitfähig und stellt den bisher einzigen bekannten Vertreter eines *inhärent leitfähigen* Polymers dar (Inherent Conductive Polymer (ICP)), das aus einem metallorganischen Oxid als Monomerkomponente aufgebaut ist.

Diese vorliegende Dissertation ist im Rahmen des internationalen Doktorandenkollegs „Nanocat“ innerhalb des Elitenetzwerkes Bayern entstanden. „Nanocat“ setzt sich zum Ziel neue nanostrukturierte Katalysatoren, wie *poly*-MTO, zu erforschen. Das Monomer MTO verkörpert dabei einen Prototyp eines metallorganischen Oxids, in dem das Metallatom den höchst-möglichen Oxidationszustand besitzt ($\text{Re}^{+\text{VII}}$). Aufgrund seines starken Lewis-aziden Charakters existieren viele Derivate des Moleküls, v.a. Basenaddukte [14]. Herrmann *et al.* haben herausgefunden, dass MTO ein besonderes Katalyse-Potential besitzt, im Speziellen bei der Olefinepoxidierung und in Gegenwart von Cokatalysatoren wie Methylaluminiumoxid bei Olefin-Methathesereaktionen [15]. Neben seinen vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten bei homogenen Oxidationsreaktionen, wurde erst vor kurzem entdeckt, dass Methyltrioxorhenium auch als Precursor bei Chimie-Douce Synthesen von Wolfram-Rhenium-Mischoxiden dienen kann, die somit nun auch unter milden Bedingungen (100°C)

[16] und nicht wie bisher unter Bedingungen von 65 kbar und 1200 °C [17] zugänglich sind. Herrmann *et al.* haben ferner in Pionierstudien entdeckt, dass aus einer wässrigen Lösung des Moleküls MTO bei einer Temperatur von ca. 80 °C ein goldfarbener Feststoff, das Polymer *poly*-MTO, ausfällt [18]. Dieses Polymer enthält interkalierte Wasser-Moleküle, ist schichtartig aufgebaut und ähnelt dem Schmiermittel Graphit in seinen mechanischen Eigenschaften. Wachter [19] beschrieb erstmals einen zweiten Syntheseweg für das Polymer. Dabei wird MTO bei ca. 120 °C in einer Ampulle aufgeschmolzen. Dieses *poly*-MTO enthält kein Wasser und ist ein einzigartiges autokatalytisches (Selbstpolymerisation) Material, das, wie Helbig *et al.* [20] zeigen konnten, durch Sinterprozesse in ein keramisches Material überführt werden kann. Dieses keramische Material wird im Folgenden als keramisches MTO bezeichnet¹. Im Rahmen der im „Nanocat“ entstandenen Dissertation von Georg Eickerling [13] wurden Strukturmodelle für dieses wasserfreie keramische MTO mit Hilfe von DFT-Methoden entwickelt. Dabei wurde festgestellt, dass keramisches MTO im Vergleich zum Monomer aktivierte Re-C-Bindungen und schwächere Re=O-Bindungen besitzt. Dieses aus katalytischer Sicht höchst interessante Ergebnis kann durch Infrarot-Messungen belegt werden (siehe Kapitel 3.4). Bei der Herstellung der in der vorliegenden Dissertation erforschten keramischen MTO-Systeme interkaliert mit dem organischen Donor-Molekül Tetrathiavulvalen (TTF) wurde entdeckt, dass die Auto-Polymerisation des keramischen MTO auch die Co-Polymerisation des Tetrathiavulvalens bewirkt [23]. TTF polymerisiert normalerweise weder unter Zuhilfenahme von typischen Radikalstartern noch mit MTO in wässrigen Lösungen. Weiterhin wurde herausgefunden, dass Reaktionen von keramischem MTO mit aliphatischen Aminen und Ammoniak nicht zu Basenaddukten wie beim Monomer MTO führen, sondern zu Interkalationsprodukten, die den Interkalaten schichtartig aufgebauter Dichalkogenide entsprechen [24]. Schließlich weist keramisches MTO mit Aminen des Typs $R^1R^2-CH-NH_2$ Reaktionen auf, die MTO nicht zeigt: Cyclohexylamine reagieren mit keramischem MTO zu Iminen des Typs $R^1R^2-C=N-CHR^1R^2$. Aktivierte Re=O-Bindungen des keramischen MTO sind hierfür wahrscheinlich verantwortlich [23].

¹In der Literatur wurde es bis 2006 als *poly*-MTO bezeichnet [21, 22]. Seit Herrmann *et al.* [23] wird es als keramisches MTO bezeichnet.

Aufgrund der katalytischen Besonderheiten des keramischen MTO ist es das Ziel dieser Dissertation, die elektronische Struktur dieses außergewöhnlichen polymeren Oxids aufzuklären und durch Interkalationen mit Elektronen-Donoren und Akzeptoren zu modifizieren, um dadurch die Leitfähigkeit weiter zu erhöhen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ferner die magnetischen Eigenschaften bestimmt, sowie spezifische Wärmemessungen und elektrische Transportmessungen durchgeführt. Röntgen-, ESR- und IR-Messungen unterstützen die Ergebnisse und werden mit DFT-Rechnungen verglichen.

1.2 Zinndiselenid-SnSe₂

Das Zinndiselenid-Schichtsystem gehört in die Substanzklasse der Dichalkogenide [25]. Bei ihrer allgemeinen Strukturformel MX_2 steht M für ein Metallatom und X für Schwefel, Selen, Tellur oder Sauerstoff. Sauerstoff gehört formal chemisch dazu, wird aber im Allgemeinen bei den Chalkogeniden nicht in Betracht gezogen. Eine Chalkogenid-Schicht besteht aus hexagonal aufgebauten Metallatomen, die sich in c -Richtung mit einer hexagonal aufgebauten Chalkogenid-Schicht abwechseln. Bei Zinndiselenid fungiert das Zinn-Atom als Metall-Atom und das Selen-Atom als Chalkogen. Abbildung 1.2 zeigt diesen Aufbau. Die Schichten sind durch schwache Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden [25]. Somit sind Dichalkogenide sehr gut zur Interkalation geeignet. Durch den hiermit verbundenen Elektronenübertrag kann gezielt die elektronische Struktur des Wirtsgitters variiert werden. Aufgrund ihrer Zweidimensionalität besitzen Dichalkogenide vielfältige elektronische Eigenschaften und sind somit in den letzten dreißig Jahren ausgiebig untersucht worden (für einen Übersichtsartikel siehe z.B. Ref. [26]): Sie weisen häufig an der Fermikante eine hohe Zustandsdichte auf und sind aus diesem Grund Kandidaten für Supraleitung oder einen Metall-Isolator-Übergang. Bei den Übergangsmetall-dichalkogeniden (TMD) sind z.B. alle Dichalkogenide, die aus Nb und Ta bestehen, außer TaTe₂, supraleitend [27]. Bei tiefen Temperaturen koexistieren die Phänomene der Ladungsdichtewelle (CDW) und der Supraleitung (SL), obwohl sich die Mechanismen, die zur CDW oder

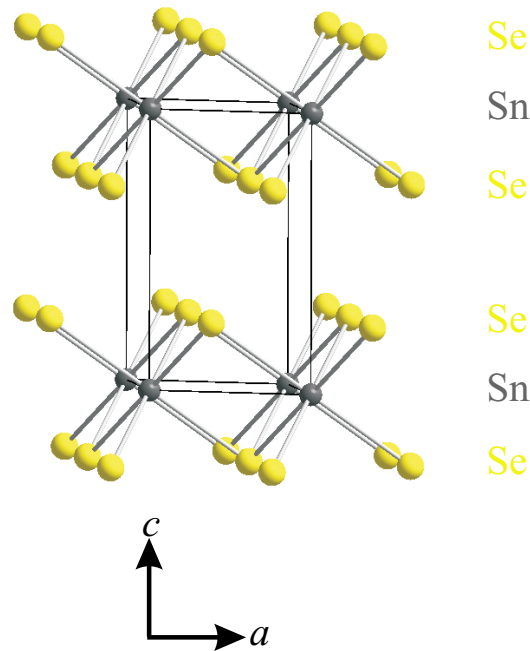


Abb. 1.2: Kugelstabmodell von SnSe₂; hexagonale Sn-Schicht ist von hexagonaler Se-Schicht umgeben.

SL führen, gegenseitig ausschließen [12].

Der Mechanismus der Supraleitung in den TMD ist bis heute nicht geklärt. Vieles spricht jedoch für ein unkonventionelles supraleitendes Verhalten aufgrund der elektronischen Zweidimensionalität [12, 28]. Da die Dichalkogenide aufgrund der elektronisch-aktiven Schichten Ähnlichkeiten zu den Hochtemperatursupraleitern aufweisen, liegt ein besonderes Interesse darin, den Mechanismus der Supraleitung aufzuklären. Sie könnten somit als Modellsysteme dienen, um andere hoch-korrelierte quasi-zweidimensionale Systeme wie die Hochtemperatursupraleiter zu verstehen [28]. Aus diesen Gründen ist die Forschung auf dem Gebiet der Chalkogenide ein äußerst interessantes und aktuelles Forschungsthema.

Bei SnSe₂, das halbleitende Eigenschaften besitzt [29], konnte durch gezielte Interkalation von Cobaltocen, CoCp₂ (Cp = C₅H₅), Supraleitung bei $T_c = 6 \text{ K}^2$ erreicht werden [30]. Weiterhin wird durch die Interkalation eine CDW induziert. Die Interkalation mit Cobaltocen stellt hierbei einen Spezialfall dar. Es existieren Hinweise

²In der Literatur ist auch ein T_c -Wert von 8.3 K publiziert, es bleibt allerdings im Unklaren, wie diese höhere supraleitende Übergangstemperatur zustande kommt (siehe Kapitel 4.1.1).

darauf, dass das Cobaltocen nicht nur als Elektronendonator agiert, sondern dass ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt des Moleküls [31] zusätzlich für die Veränderung des Magnetismus der interkalierten Verbindungen verantwortlich sein könnte.

Die Dissertation beschäftigt sich mit der Fragestellung inwieweit dieses interkalierte System Ähnlichkeiten mit den Hochtemperatursupraleitern besitzt. Im Speziellen tritt ein besonderer physikalischer Effekt innerhalb der Supraleitung auf, der zum ersten Mal beim HTSL Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8- δ} entdeckt wurde [32]. Auf die Weise, wie er im interkalierten SnSe₂-System auftritt, ist der Effekt aus der Literatur nicht bekannt (siehe Kapitel 2.2.9 und 4.8).

2 Grundlagen

2.1 Elektrischer Widerstand

Die in dieser Dissertation behandelten Schichtsysteme keramisches MTO und SnSe_2 weisen quasi-zweidimensionalen Ladungstransport auf, der einen Spezialfall im Rahmen der Transporttheorie darstellt. Aus diesem Grund werden im Folgenden theoretische Aspekte des elektronischen Transportes beschrieben, die zu einem typischen Widerstandsverhalten zwei- oder dreidimensionaler Natur führen.

Die dominierenden Streumechanismen im Widerstand sind die der Elektron-Phonon- und der Elektron-Elektron-Streuung. Der Widerstand kann durch die Matthiesen-Regel folgendermaßen beschrieben werden:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ee}(T) + \rho_{ep}(T) \quad (2.1)$$

Hierbei ist ρ_0 der temperaturunabhängige Rest-Widerstand. Er kommt durch Streuung der Elektronen an Gitterfehlstellen zustande. Die zwei Anteile $\rho_{ee}(T)$ und $\rho_{ep}(T)$ sind die temperaturabhängigen Widerstände, die auf der Elektron-Elektron- bzw. auf der Elektron-Phonon-Wechselwirkung beruhen. Wenn letztere eine entscheidende Rolle spielt, bestimmt sie die Temperaturabhängigkeit des Widerstands bei hohen Temperaturen. Innerhalb der Bloch-Grüneisen-Theorie läßt sich der durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung entstehende Widerstand folgendermaßen beschreiben:

$$\rho_{ep}(T) = \frac{A}{\Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (2.2)$$

Θ_D ist die Debye-Temperatur und A eine zusätzliche Konstante. Für die Grenzfälle bei hohen bzw. tiefen Temperaturen ergeben sich:

$$\rho_{ep}(T) = B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \quad \text{für } T \ll \Theta_D \quad (2.3)$$

$$\rho_{\text{ep}}(T) = C \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right) \quad \text{für } T \geq 0.3 \Theta_{\text{D}} = \Theta_{\text{D}}^* \quad (2.4)$$

Θ_{D}^* ist die reduzierte Debye-Temperatur, bei der das T^5 -Verhalten im Widerstand in einen linearen Verlauf mit der Temperatur übergeht. Sie ist unter anderem von der Ladungsträgerkonzentration pro Einheitszelle des Festkörpers abhängig. Bei tiefen Temperaturen weit unterhalb der Debye-Temperatur sind die Phononen „ausgefroren“ und man kann eine Temperaturabhängigkeit im Widerstand beobachten, die durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zustande kommt.

1936 konnten Landau und Pomeranchuk zeigen, dass bei Metallen aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ein Anteil im Widerstand auftritt, welcher zu einem T^2 -Verhalten führt [33]. Dies kann innerhalb der Fermi-Flüssigkeits-Theorie beschrieben werden, die diese auftretende Abhängigkeit im Widerstand als Konsequenz der Energie- und Impulserhaltung und des Pauli-Ausschließungsprinzips bei dreidimensionalen (3D) Materialien erklärt. Der temperaturabhängige elektrische Widerstand $\rho(T)$ für dreidimensionale Festkörper kann somit anhand Gleichung 2.5 charakterisiert werden:

$$\rho_{\text{ee}}(T) = \rho_0 + A_{\text{ee}} T^2 \quad (2.5)$$

A_{ee} ist die so genannte Streuamplitude. Sie ist ein Maß für die Streurate der Elektronen. Der Kehrwert τ_{ee} gibt an, wieviel Zeit zwischen zwei Streuprozessen vergeht [34].

M. Luttinger zeigte 1961, dass in eindimensionalen (1D) Materialien der Widerstand einem linearen Verlauf mit der Temperatur folgt [35]. Ab diesem Zeitpunkt war klar, dass in zweidimensionalen (2D) Festkörpern ein Gesetz für die Abhängigkeit des Widerstands gelten mußte, welches zwischen der linearen und der quadratischen Abhängigkeit für eindimensionale bzw. für dreidimensionale Materialien liegen muss. 1971 zeigte Chaplik, dass hierbei ein zusätzlicher logarithmischer Term auftritt und $1/\tau_{\text{ee}}$ proportional zu $T^2 \cdot \ln(1/T)$ ist [36]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{ee}}} \propto \left(\frac{T}{T_{\text{F}}} \right)^2 \ln \left(\frac{T_{\text{F}}}{T} \right) \quad (2.6)$$

Die gesamte Temperaturabhängigkeit für zweidimensionale Materialien kann somit folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\rho_{ee}(T) = \rho_0 + K \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \ln \left(\frac{T_F}{T} \right) \quad (2.7)$$

K ist hierbei eine Konstante, die die Streuamplitude A_{ee} beinhaltet.

Untersuchungen zu A_{ee} haben gezeigt, dass es für dessen Erhöhung in komplexen elektronischen Systemen im Vergleich zu Alkali- und einfachen Metallen unterschiedliche Ursachen geben kann, wie z.B. hohe Anisotropie und starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Weiterhin ist A_{ee} bei tiefen Temperaturen in Materialien, die supraleitend werden, stark erhöht [37].

Je nachdem ob die Konstanten A_{ee} (siehe Gleichung 2.5), B oder C (siehe Gleichungen 2.3 und 2.4) bei einer bestimmten Temperatur dominieren, findet man im Widerstand Abhängigkeiten, für die die Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder die Elektron-Phonon-Wechselwirkung verantwortlich ist. Vergleicht man z.B. den Widerstand von einfachen Alkalimetallen, wie Natrium und Lithium, stellt man fest, dass für Natrium erst unterhalb von 2 K die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu beobachten ist, da Natrium eine Debye-Temperatur von ca. 160 K aufweist [38]. Lithium besitzt dagegen eine Debye-Temperatur von 340 K, so dass bereits unterhalb von 10 K die Elektron-Elektron-Wechselwirkung den dominierenden Anteil im Widerstand im Vergleich zu der Elektron-Phonon-Wechselwirkung darstellt [39].

Keramisches MTO mit seinen elektronisch-aktiven $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen weist strukturelle Ähnlichkeit zu den HTSL mit ihren elektronisch-aktiven $\{\text{CuO}_2\}_\infty$ -Ebenen auf. Folglich ist ein Vergleich der Systeme sehr interessant, so dass in diesem Kapitel auf das Widerstandsverhalten der Hochtemperatursupraleiter oberhalb von T_c eingegangen wird. Die CuO_2 -Ebenen spielen eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung sowohl der normalleitenden als auch der supraleitenden Eigenschaften. Viele Theorien, die die Ursachen für den Ladungstransport innerhalb der CuO_2 -Ebenen versuchen zu erklären, wurden für die HTSL entwickelt. Experimentell findet man z.B. in dem mit Elektronen dotierten HTSL $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ein temperaturabhängiges Transportverhalten, das stark auf den bereits beschriebenen zweidimensionalen

Ladungstransport mit Elektron-Elektron-Wechselwirkung (siehe Gleichung 2.7) hinweist [40]. Das 1971 von Chaplik postulierte quasi-zweidimensionale Verhalten im Widerstand wurde zum ersten Mal in diesem System im Bereich zwischen $T = 200\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$ gesehen. Die Streuamplitude A_{ee} ist hierbei um einen Faktor 10^6 höher als in einfachen Alkalimetallen. Die Ursache hierfür ist, dass das System eine hohe Anisotropie besitzt, die auch in den anisotropen oberen kritischen Feldern $H_{c2||}$ und $H_{c2\perp}$ zu sehen ist [41]. Allerdings fand man bei den HTSL oberhalb von T_c auch eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur, z.B. in den Lochsupraleitern $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_8$ und in YBCO. Dies wurde mit der standardmäßig-verwendeten Bloch-Grüneisen-Theorie für Transportmessungen (siehe Gleichung 2.4) erklärt [42, 43]. Eine Theorie, die die lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bei den HTSL mit Spin-Bipolaronen zu erklären versucht, ist in Mott *et al.* zu finden [44]. Weiterhin gibt es Theorien, die auf dem Nicht-Fermi-Flüssigkeitsmodell beruhen und andere exotische Theorien [45, 46].

Ein sehr überzeugendes Experiment, das für die Bloch-Grüneisen-Theorie als Erklärung für den linearen Verlauf des Widerstandsverhaltens bei hohen Temperaturen spricht, lieferten Martin *et al.* [43]: Im Gegensatz zu YBCO (1:2:3) zeigt YBCO (1:2:4) einen nicht-linearen Verlauf im Widerstand. YBCO (1:2:3) hat eine niedrigere Ladungsträgerdichte als YBCO (1:2:4). Dies wirkt sich auf die reduzierte Debye-Temperatur Θ_D^* aus, die somit in YBCO (1:2:4) größer als in YBCO (1:2:3) ist. Die Folge ist eine Abweichung vom linearen Verhalten bei tiefen Temperaturen in YBCO (1:2:4), wie es die Bloch-Grüneisen-Theorie voraussagt. Dies kann bei YBCO (1:2:3) nicht beobachtet werden, da bei Θ_D^* bereits supraleitendes Verhalten vorliegt.

Allgemein können die Experimente an den HTSL so gedeutet werden, dass mit Elektronen dotierte HTSL eine Temperaturabhängigkeit im Widerstand zeigen, die durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung zustande kommt und somit durch das Fermi-Flüssigkeitsmodell beschrieben werden können, wohingegen die Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei HTSL, die mit Löcher dotiert sind, entscheidend ist [40]. Analog dazu, wird im Kapitel 3.8.1 diskutiert, dass das Transportverhalten von keramischem MTO bei hohen Temperaturen durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zustande kommt.

2.2 Supraleitung

Da das in dieser Arbeit untersuchte System $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ supraleitend ist, soll im Folgenden auf einige grundlegende Eigenschaften dieses physikalischen Zustandes eingegangen werden.

2.2.1 Entdeckung

1911 entdeckte Heike Kamerlingh Onnes die Supraleitung [47]. Er untersuchte dabei die Leitfähigkeiten von Metallen bei tiefen Temperaturen und stellte bei Quecksilber bei der Temperatur von ca. 4.22 K fest, dass der Widerstand von $0,12 \, \Omega$ auf $10^{-5} \, \Omega$ fiel. Dass es sich hierbei um einen neuen Zustand des Metalls handeln mußte und nicht, wie angenommen, ein idealer Leiter vorliegt, wurde durch den im folgenden Kapitel beschriebenen Meissner-Ochsenfeld-Effekt [48] bewiesen.

2.2.2 Meissner-Ochsenfeld-Effekt

Kühlt man einen Supraleiter auf eine Temperatur unterhalb seiner supraleitenden Übergangstemperatur T_c ab, legt dann ein externes Magnetfeld B an, so werden im Supraleiter aufgrund der Lenzschen Regel so genannte Abschirmströme induziert, welche dafür sorgen, dass der Supraleiter feldfrei bleibt. Dieser Effekt tritt auch bei idealen Leitern auf und wird Abschirmeffekt genannt. In einem B - T Phasendiagramm, siehe Abbildung 2.1, wird dies durch den mit ZFC (Zero Field Cooled) gekennzeichneten Weg, welchen die supraleitende Probe z.B. bei einer ZFC-Magnetisierungsmessung durchläuft, verdeutlicht. Hierbei wird die Magnetisierung von tiefen nach hohen Temperaturen gemessen, nachdem das externe Magnetfeld an den Supraleiter angelegt wurde. Die Unterscheidung zwischen einem idealen Leiter und einem Supraleiter ist mit Hilfe des nach Meissner und Ochsenfeld [48] 1933 gefundenen und nach ihnen benannten Meissner-Ochsenfeld-Effekts möglich. Dabei wird der Supraleiter in einem von Null verschieden externen Magnetfeld unter T_c abgekühlt. Das Magnetfeld wird analog zum Abschirmeffekt aus dem Supraleiter verdrängt. Der ideale Leiter hingegen kann dabei das Magnetfeld nicht aus seinem Inneren verdrängen. Der Weg im Phasendiagramm, welcher im Supraleiter zum

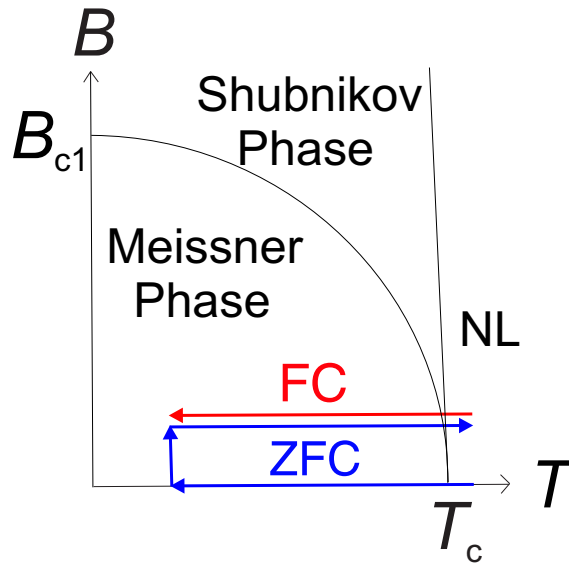


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der zu durchlaufenen Wege einer supraleitenden Probe in einem B - T Phasendiagramm eines Typ-II-Supraleiters bei einer ZFC- und einer FC-Messung, die zum Abschirmeffekt bzw. Meissner-Ochsenfeld-Effekt führen.

Meissner-Ochsenfeld-Effekt führt, ist mit FC (Field Cooled) beschriftet worden. Bei der FC-Magnetisierung wird unter einem externen Magnetfeld von hohen zu tiefen Temperaturen gemessen.

2.2.3 Ginzburg-Landau-Theorie

Innerhalb dieser von Ginzburg und Landau [49] 1950 veröffentlichten Theorie wird die Supraleitung als ein Phasenübergang 2. Ordnung aufgefasst. Der supraleitende Zustand wird dabei als eine kohärente Überlagerung aller supraleitenden Ladungsträger angenommen. Die daraus resultierende makroskopische Wellenfunktion hat die Form:

$$\Psi = \Psi_0 e^{i\phi} \quad (2.8)$$

$|\Psi_0|^2$ beschreibt die Dichte der supraleitenden Ladungsträger n_s . Mit der makroskopischen Wellenfunktion, durch die alle supraleitenden Ladungsträger beschrieben werden können, kann der widerstandslose Stromtransport erklärt werden. Aufgrund

der supraleitenden Phase ϕ ist der Fluss quantisiert. Die entscheidende Größe innerhalb der Ginzburg-Landau-Theorie ist die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} , auf deren Längenskala die supraleitende Wellenfunktion und somit auch n_s örtlich variieren können.

2.2.4 Typ-I-Supraleiter

Wird ein Supraleiter in ein Magnetfeld gebracht, so kann dieses nur auf der Länge der so genannten Londonschen Eindringtiefe λ_L eindringen. Typ-I-Supraleiter verdrängen unterhalb des kritischen Magnetfeldes B_c ein Magnetfeld aus ihrem Inneren. Wird B_c überschritten, wird die supraleitende Phase (=Meissner-Phase) zerstört.

2.2.5 Typ-II-Supraleiter

Typ-II-Supraleiter zeigen ebenfalls eine Meissner-Phase unterhalb des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} . Bei weiterer Erhöhung des Magnetfeldes dringt quantisierter magnetischer Fluss in Form von Flussquanten, die einen normalleitenden Kern besitzen, ein. Sie tragen das Flussquantum $\phi_0 = h/2e$ und ordnen sich im idealen Supraleiter in regelmäßigen Dreiecksgittern, auch Abrikosov-Gitter genannt, an. Beim Erreichen des oberen kritischen Magnetfeldes B_{c2} überlappen sich die normalleitenden Kerne der Flussquanten und zerstören die Supraleitung. Die supraleitende Phase zwischen dem unteren und oberen kritischen Magnetfeld wird Shubnikov-Phase genannt. Ob es sich bei einem supraleitenden System um einen Typ-I- oder Typ-II-Supraleiter handelt, lässt sich bei der Betrachtung einer Phasengrenze zwischen normalleitenden (NL) und supraleitenden Bereichen (SL) erklären. Eine schematische Darstellung einer solchen Phasengrenze ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Die Magnetfeldstärke B fällt vom Rand des Supraleiters hin zum Inneren stetig auf Null ab. Dabei ist die Londonsche Eindringtiefe λ dadurch definiert, dass B auf B/e verringert wurde. Im Bereich der Londonschen Eindringtiefe werden im Supraleiter Abschirmströme induziert, die das Innere feldfrei halten. Parallel zur Abnahme der Magnetfeldstärke werden Cooper-Paare gebildet. Die Längenskala, auf der die Dichte der Cooper-Paare n_s den Wert n_s/e ihrer maximalen Dichte annimmt, definiert die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} . Für das Herausdrängen des Magnetfeldes

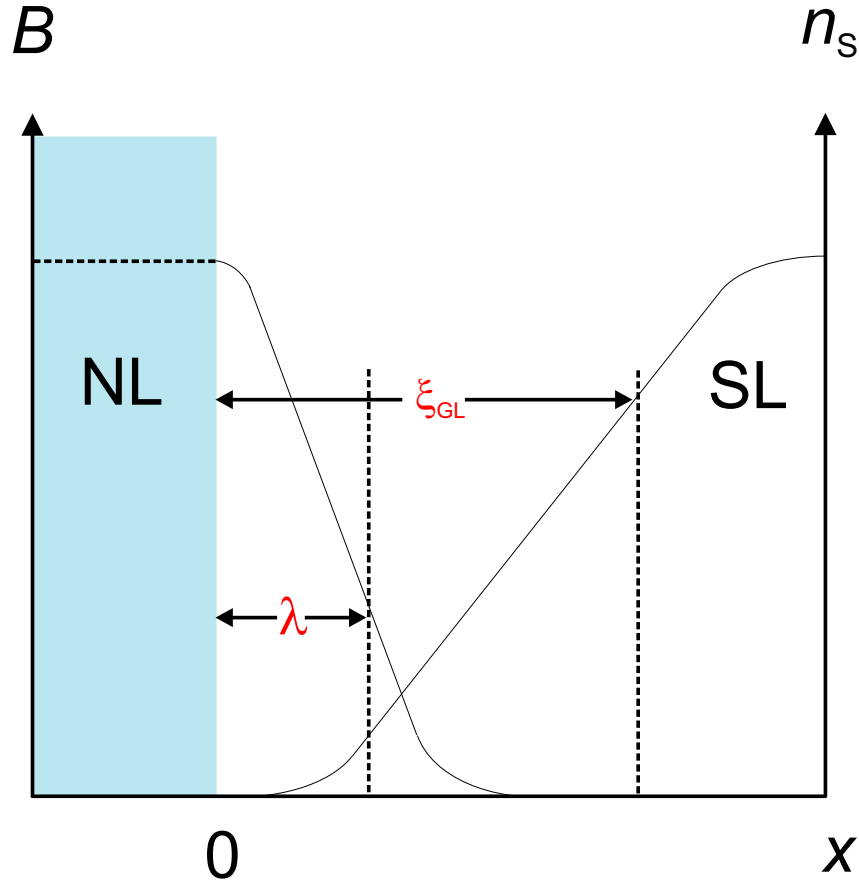


Abb. 2.2: Örtliche Variation x der Magnetfeldstärke B und der Cooperpaarkonzentration n_s an der Grenzfläche zwischen normalleitendem (NL) und supraleitendem (SL) Bereich [50].

aus dem Supraleiter wird Energie benötigt und durch das Bilden der Cooperpaare wird Energie freigesetzt. Die Differenz der beiden Energien definiert die so genannte Grenzflächenenergie ΔE_{GF} :

$$\Delta E_{GF} = \frac{B_c^2}{2\mu_0} F (\xi_{GL} - \lambda) \quad (2.9)$$

Hierbei ist μ_0 die Induktionskonstante und F die Grenzfläche zwischen Supraleiter und Normalleiter. B_c ist das thermodynamische kritische Feld, welches sich aus der Ginzburg-Landau-Theorie durch die Differenz der freien Enthalpie $G_{NL}-G_{SL}$ bei gegebenem Volumen V zu

$$B_c(T) = \sqrt{2\mu_0(G_{\text{NL}} - G_{\text{SL}})/V} \quad (2.10)$$

ergibt. Nach Gleichung 2.9 kann die Grenzflächenenergie größer oder kleiner Null sein. Im ersten Fall ist die Bildung von Grenzflächen energetisch ungünstig, im zweiten Fall energetisch günstig. Bei negativer Grenzflächenenergie, wenn also $\xi_{\text{GL}} < \lambda$ ist, bilden sich im Supraleiter spontan SL-NL-Grenzflächen in Form von Flussschläuchen aus. Es liegt der Typ-II-Supraleiter vor. Somit wird über ξ_{GL} und λ die Art des Supraleiters definiert. Das Verhältnis

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi_{\text{GL}}} \quad (2.11)$$

wird Ginzburg-Landau-Parameter genannt. Die genaue Rechnung nach Abrikosov zeigt, dass gilt:

$$\kappa < 1/\sqrt{2} \quad \text{Typ-I-Supraleiter} \quad (2.12)$$

$$\kappa > 1/\sqrt{2} \quad \text{Typ-II-Supraleiter} \quad (2.13)$$

Weiterhin soll an dieser Stelle bereits angemerkt werden, dass durch ξ_{GL} und λ Abhängigkeiten der kritischen Magnetfelder eines Supraleiters folgendermaßen gegeben sind:

$$B_{c1} \propto \frac{1}{\lambda^2} \quad (2.14)$$

$$B_{c2} \propto \frac{1}{\xi_{\text{GL}}^2} \quad (2.15)$$

2.2.6 Cooper-Paare und BCS-Theorie

Aufgrund der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit beim Einsetzen der Supraleitung lag die Vermutung nahe, dass es sich beim Phänomen der Supraleitung um eine Wechselwirkung der Leitungselektronen untereinander handeln mußte. Man versuchte unter anderem die Wechselwirkung auf die magnetische Natur der Elektronen zurückzuführen (Welker 1939) [51], oder die Coulomb-Abstoßung der Elektronen, welche zu einer räumlichen Ordnung der Elektronen führen könnte (Heisenberg 1947) [52], für die Supraleitung verantwortlich zu machen. Den durchschlagenden Erfolg für eine atomistische Theorie der Supraleitung brachte aber erst eine von Fröhlich [53] und Bardeen [54] 1950/51 unabhängig voneinander vorgeschlagene Theorie, welche die attraktive Wechselwirkungen der Elektronen über die Schwingungen im Gitter erklärt. Davon ausgehend entwickelten Bardeen, Cooper und Schrieffer 1957 die nach ihnen benannte BCS-Theorie [55]. Dabei handelt es sich um eine mikroskopische Theorie, welche die metallische Supraleitung quantenmechanisch erklärt.

Das Modell geht davon aus, dass die positiven Atomrümpfe durch ein Elektron polarisiert werden, so dass ein anderes Elektron durch diese positive Polarisation des Gitters angezogen wird. Bei dieser attraktiven Wechselwirkung der Elektronen untereinander, welche durch Austausch eines virtuellen Phonons stattfindet, kommt es zur Verminderung der Gesamtenergie. Cooper [56] konnte als erster zeigen, dass dieses Szenario für zwei Elektronen gilt, welche einen entgegengesetzten Spin und einen Gesamtdrehimpuls von Null haben. Die gepaarten Elektronen nennt man Cooper-Paar. In Abbildung 2.3 ist diese Austauschwechselwirkung schematisch dargestellt. Bei der attraktiven Wechselwirkung der Elektronen mit den Impulsen \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 durch das virtuelle Phonon, welches hier gestrichelt dargestellt ist, entsteht ein Cooper-Paar für das $\mathbf{P}_1' = -\mathbf{P}_2'$ gilt. Da die Phononen nur während des Übergangs von einem Elektron zum anderen existieren, nennt man sie virtuell. Den Abstand der Elektronen im Cooper-Paar nennt man Kohärenzlänge ξ_{BCS} und beträgt ca. 100 nm bis 1000 nm in einem metallischen Supraleiter.

Zur Cooper-Paar-Bildung kommt es aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nur im Bereich $\pm \hbar \omega_D$ (ω_D : Debye-Frequenz) an der Fermi-Kante. Dabei sind die

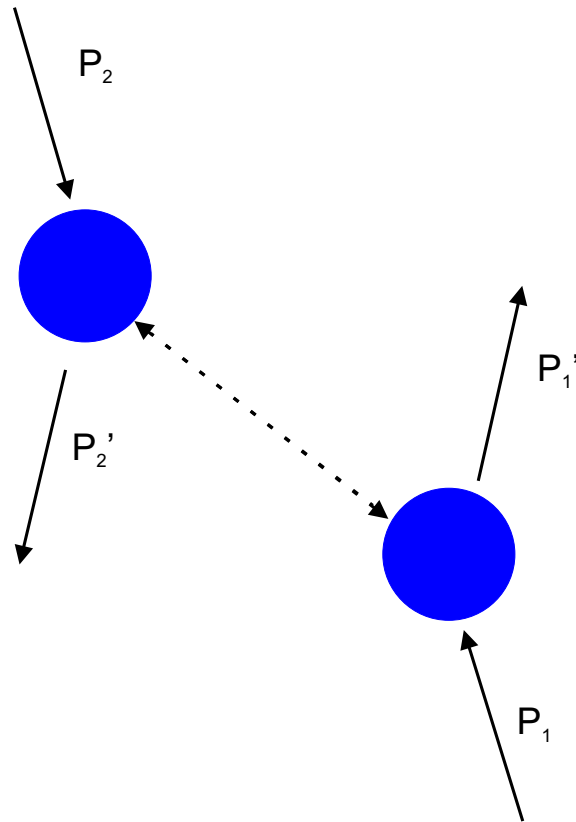


Abb. 2.3: Attraktive Cooper-Paar Wechselwirkung zweier Elektronen (Kreise) mit den Impulsen \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 durch Austausch eines virtuellen Phonons (gestrichelt dargestellt) [50].

Paarzustände gleichzeitig mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit besetzt bzw. unbesetzt. Dies ist nur quantenmechanisch zu beschreiben. Durch Einsetzen dieser Wahrscheinlichkeiten in die Schrödinger-Gleichung des Systems findet man, dass im Energie-Bereich $\pm\Delta_0$ an der Fermi-Kante die Cooper-Paar-Bildung stattfindet. Da die Cooper-Paare Bosonen sind, sind sie nicht mit der Fermi-Dirac-Statistik zu beschreiben. Demnach entsteht an der Fermikante eine Energielücke, die gerade gleich $2\Delta_0$ für $T = 0$ K ist.

Wird ein Cooper-Paar thermisch aufgebrochen, so spricht man von Quasiteilchen. Da es sich hierbei um Elektronen handelt, können sie wieder durch die Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden. Die Mindestanregungsenergie für diesen Prozess entspricht der Energielücke $2\Delta_0$. In Abbildung 2.4 ist die normierte Zustandsdichte der Quasiteilchen $N_S(E)/N_N(E_F)$ gegenüber der Energie $E-E_F/E_F$ dargestellt. Hierbei

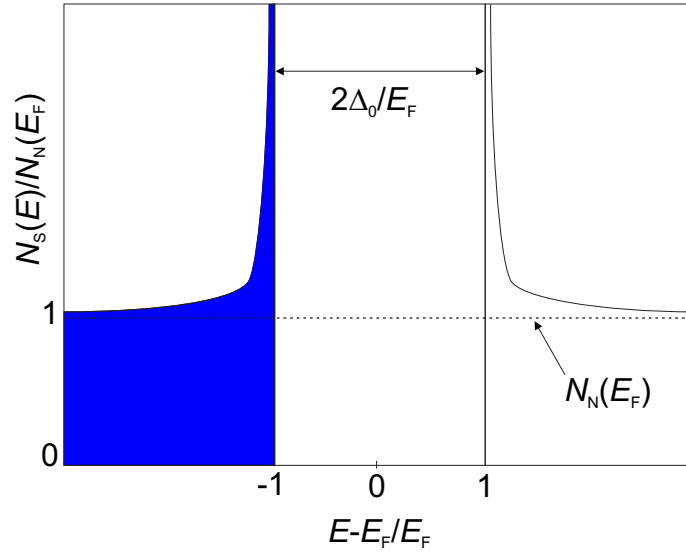


Abb. 2.4: Normierte Zustandsdichte $N_S(E)/N_N(E_F)$ der Quasiteilchen gegenüber der Energie entsprechend der BCS-Theorie nach [50].

ist $N_S(E)$ die Zustandsdichte der Quasiteilchen und $N_N(E_F)$ die Zustandsdichte der Normalleitung bei der Fermi-Energie. Erstere ergibt sich in der BCS-Theorie für Energien $|E - E_F| \geq \Delta_0$ zu:

$$N_S(E) = N_N(E_F) \cdot \frac{|E - E_F|}{\sqrt{(E - E_F)^2 - \Delta_0^2}} \quad (2.16)$$

Im Energieintervall $|E - E_F| < \Delta_0$ ist die Zustandsdichte der Quasiteilchen $N_S(E)$ Null (siehe Abbildung 2.4). Bei Energien $E = E_F \pm \Delta_0$ geht die Zustandsdichte $N_N(E_F)$ gegen unendlich. Bei großen Energien E nähert sie sich der Zustandsdichte der Normalleitung an.

Bei endlichen Temperaturen entstehen immer mehr Quasiteilchen. Diese blockieren die Paar-Zustände, so dass die Energielücke $\Delta(T)$ abnimmt. Wenn dieses Szenario eintritt, können durch thermische Anregung leichter Quasiteilchen gebildet werden, da die Anregungsenergie bei verminderter Energielücke kleiner ist. Aufgrund dieses Vorgangs bilden sich immer mehr Quasiteilchen, so dass die Energielücke oberhalb von $T = 0$ K erst langsam und nahe T_c schnell verringert wird (siehe Abb. 2.5).

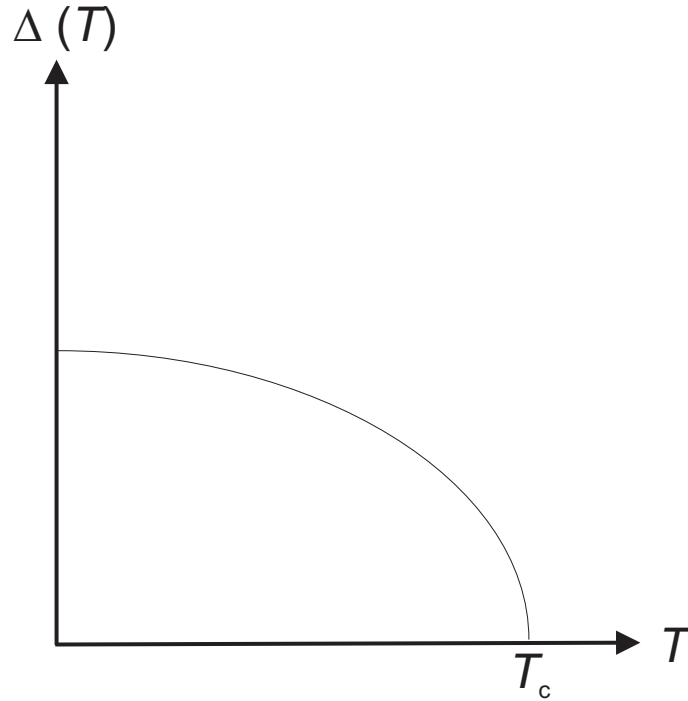


Abb. 2.5: Abhängigkeit der Energielücke $\Delta(T)$ gegenüber der Temperatur.

Durch die BCS-Theorie konnte gezeigt werden, dass für die supraleitende Übergangstemperatur T_c folgende Beziehung gilt:

$$T_c = 1.13 \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{N_N(E_F)V}\right) \quad (2.17)$$

Dabei ist ω_D die Debye-Frequenz, $N_N(E_F)$ die Zustandsdichte der normalleitenden Elektronen an der Fermi-Kante und V das durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zustande kommende Potential. Dieser Zusammenhang gilt immer, solange die supraleitende Übergangstemperatur T_c viel kleiner ist, als die Debye-Temperatur Θ_D . Dies ist der Grenzfall der so genannten schwachen Kopplung. Dabei ist die Energielücke $\Delta(0)$ für $T = 0$ K mit T_c folgendermaßen verknüpft:

$$2 \Delta(0) = 3.52 k_B T_c \quad (2.18)$$

Hat Θ_D und T_c die gleiche Größenordnung, so üben die Phononen eine stärkere Anziehungskraft aus und man spricht vom Grenzfall der starken Kopplung.

2.2.7 Schichtsupraleiter

Bei Schichtsupraleitern alternieren verschiedenartige supraleitende Schichten miteinander oder supraleitende und nicht-supraleitende Schichten wechseln sich ab [50]. Dabei sind die nicht-supraleitenden Schichten entweder normalleitend oder besitzen isolierenden Charakter. Natürliche Schichtsupraleiter sind z.B. die Verbindungen MgB_2 [57] oder das CaC_6 [58], die in den vergangenen Jahren intensiv untersucht wurden. Des Weiteren sind viele organische Supraleiter, wie beispielsweise $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ und $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ [59, 60] und die Hochtemperatursupraleiter, wie zum Beispiel das System $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, Schichtsupraleiter.

Da das in dieser Dissertation untersuchte SnSe_2 zur Gruppe der schichtartig aufgebauten Dichalkogenide gehört, wird im Folgenden auf natürlich vorkommende und durch Interkalation induzierte supraleitende Dichalkogenide eingegangen:

Die allgemeine Formel eines Dichalkogenids läßt sich als MX_2 darstellen, wobei M für ein Metall und X für Se, S, Te oder O steht. Der Sauerstoff gehört rein formal chemisch dazu, wird aber in der Regel nicht dazu gezählt. Die MX_2 -Lagen eines Dichalkogenids stehen nur sehr schwach mit Van-der-Waals Kräften miteinander in Verbindung. Zu den natürlich vorkommenden supraleitenden Dichalkogeniden gehören z.B. alle Übergangsmetall-dichalkogenide bestehend aus Nb oder Ti außer TaTe_2 [27]. Die nicht-supraleitenden Dichalkogenide, wie das in dieser Dissertation untersuchte SnSe_2 können aufgrund der schwachen Van-der-Waals Kräfte zwischen den Schichten mit Molekülen interkaliert werden. Die Konsequenz dieser Interkalation ist sowohl eine Schichtaufweitung, als auch Elektronentransfer vom Molekül in das Leitungsband des Wirtsgitters. Durch den Elektronentransfer wird die Supraleitung erreicht oder wie im Fall der natürlich vorkommenden supraleitenden Dichalkogenide gezielt verändert. Von echten Schichtsupraleitern und somit von quasi-zweidimensionalen Supraleitern spricht man, wenn die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge senkrecht zu den Schichten ξ_\perp in derselben Größenordnung wie der Schichtabstand ist. Ist dies erfüllt, findet die Supraleitung nur innerhalb der Ebene statt. Die einzelnen Ebenen stehen nur durch Josephson-Kontakte miteinander in Verbindung. Die Folge sind anisotrope Londonsche Eindringtiefen und Ginzburg-Landau-Kohärenzlängen und

Substanz	T_c (K)	$B_{c2 }$ (T)	$B_{c2\perp}$ (T)	$\xi_{ }$ (nm)	ξ_{\perp} (nm)	$\lambda_{ }$ (nm)	λ_{\perp} (μm)	d (\AA)	Ref.
NbSe ₂	7	18	4	7-8	2,5	69- 140	1,5	6.276	[61]
TaS ₂	0.8							≈ 6.1 ³	[27, 62]
TaS ₁ Se ₁	3,7	13	0,9	12	2			≈ 6.1 ³	[62]
TaS _{1.2} Se _{0.8}	3,9	23	1,3	10	1,1			≈ 6.4 ³	[62]
TaS ₁ Se ₁ (Pyridin) _{0.5}	1,5	7	0,26	18	2,5			≈ 12 ³	[62]
TaS ₂ (Pyridin) _{0.5}	3,45	>16	0,14	30	0,6	130	100- 500	≈ 11.8 ³	[62, 63]

Tab. 2.1: Eigenschaften einiger supraleitenden Dichalkogenide und interkalierter Dichalkogenide

somit anisotrope untere und obere kritische Magnetfelder, je nachdem die Schichten parallel oder senkrecht zum externen Magnetfeld orientiert sind. Die genauen Ursachen für die anisotropen Londonschen Eindringtiefen und Ginzburg-Landau-Kohärenzlängen und die daraus resultierenden kritischen Magnetfelder werden im folgenden Kapitel beschrieben. Tabelle 2.1 gibt die Größen dieser anisotropen Eindringtiefen und Kohärenzlängen anhand einiger ausgewählter Dichalkogenide und interkalierter Dichalkogenide an. Weiterhin sind die Schichtabstände d angegeben. Diese scheinen keinen Einfluss auf die supraleitende Übergangstemperatur T_c zu haben [63]: Studien zum Vergleich zwischen den Systemen TaS₂ und TaS₂(Pyridin)_{0.5} zeigen, dass der Schichtabstand d um ca. 6 \AA vergrößert wird und die supraleitende Übergangstemperatur T_c von 0.8 K auf 3.5 K ansteigt, aber gleichzeitig durch den Elektronentransfer des Pyridins in das Leitungsband des TaS₂ die Ladungsdichtewelle des Wirtsgitters TaS₂ unterdrückt wird und dadurch das T_c erhöht wird [27, 63].

Kritische Magnetfelder des anisotropen Typ-II-Supraleiters

In Abbildung 2.6 sind die bereits angesprochenen Orientierungen eines Schichtsupraleiters in Bezug auf das externe Magnetfeld dargestellt. In der linken Abbildung ist das externe Magnetfeld B senkrecht zu den supraleitenden Schichten ab angelegt. In diesem Fall verhält sich ein Schichtsupraleiter wie ein isotroper Supraleiter zweiter

³Zu den Schichtabständen sind keine genaueren Angaben in den Publikationen vorhanden.

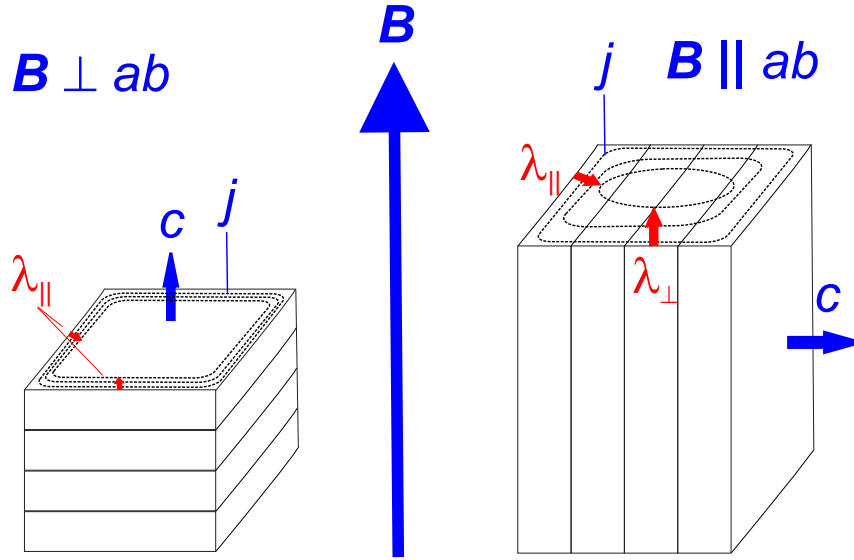


Abb. 2.6: Anisotrope Londonsche Eindringtiefen $\lambda_{||}$ und λ_{\perp} des Magnetfeldes für einen Schichtsupraleiter mit $B || ab$ und $B \perp ab$.

Art. In den Schichten werden Abschirmströme j induziert. Da diese isotrop sind, gilt für das untere kritische Magnetfeld senkrecht zu den Schichten $B_{c1\perp}$ folgende Relation [64]:

$$B_{c1\perp} = (\phi_0/4\pi\lambda_{||}^2) \cdot \ln(\lambda_{||}/\xi_{||}) \quad (2.19)$$

Hierbei sind $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ das magnetische Flussquantum, $\lambda_{||}$ die Londonsche Eindringtiefe parallel zu den Schichten und $\xi_{||}$ die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge parallel zu den Schichten. Sind die Schichten ab parallel zum äußeren Magnetfeld B orientiert (siehe Abbildung 2.6 rechte Seite), werden anisotrope Abschirmströme induziert, die aufgrund der unterschiedlichen Stromdichten zu verschiedenen Londonschen Eindringtiefen parallel $\lambda_{||}$ und senkrecht λ_{\perp} zu den Schichten führen. Für das untere kritische Magnetfeld parallel zu den Schichten $B_{c1||}$ gilt [64]:

$$B_{c1||} = (\phi_0/4\pi\lambda_{||}\lambda_{\perp}) \cdot \ln(\lambda_{||}/d) \quad (2.20)$$

Der Schichtabstand d geht dabei in die Berechnung mit ein.

Analog zu den unteren kritischen Magnetfeldern sind auch die oberen kritischen Magnetfelder anisotrop. Bei der Definition des oberen kritischen Magnetfeldes geht man davon aus, dass der Supraleiter bei B_{c2} die maximal mögliche Anzahl an Flussschläuchen aufnimmt. Der Flussschlauch besteht aus einem normalleitenden zylindrischen Kern mit Radius ξ_{GL} und aus einem diesen Bereich umgebende Schale mit Dicke λ , in der die Abschirmströme fließen. Der Fluss eines Flussschlauches ist quantisiert und entspricht dem des magnetischen Flussquantums ϕ_0 . Die dichteste Packung der Flussschläuche ist durch die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge vorgegeben. In der Ginzburg-Landau-Theorie konnte gezeigt werden, dass für das obere kritische Magnetfeld B_{c2} folgende Beziehung gilt, die somit auch, analog zur Erklärung für den isotropen Fall des unteren kritischen Magnetfeldes, für das obere kritische Magnetfeld senkrecht zu den Schichten $B_{c2\perp}$ gilt [50]:

$$B_{c2\perp} = \phi_0 / 2\pi \xi_{\parallel}^2 \quad (2.21)$$

Wenn das Magnetfeld parallel zu den supraleitenden Ebenen angelegt wird, muss zur Bestimmung des oberen kritischen Magnetfeldes parallel zu den Ebenen $B_{c2\parallel}$ die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge senkrecht zu den Schichten ξ_{\perp} berücksichtigt werden. Somit erhält man [50]:

$$B_{c2\parallel} = \phi_0 / 2\pi \xi_{\parallel} \xi_{\perp} \quad (2.22)$$

2.2.8 WHHM-Theorie

Bei Typ-II-Supraleitern unterscheidet man zwei Grenzfälle, den „sauberen“ und den „schmutzigen“ Grenzfall. Im ersteren ist die mittlere freie Weglänge l_0 der Elektronen bei $T = 0$ K viel größer als die BCS-Kohärenzlänge ξ_0 . Dies gilt für reine Metalle ohne Streuzentren. In Metallen, die Verunreinigungen aufweisen, z.B. amorphe Metalle oder Metalle mit paramagnetischen Streuzentren gilt $l_0 \ll \xi_0$.

Im schmutzigen Grenzfall läßt sich das obere kritische Magnetfeld $B_{c2}(0)$ im Rahmen der GLAG (Ginzburg, Landau, Abrikosov, Gorkov)-Theorie folgendermaßen berechnen [65]:

$$B_{c2}(0) = -0.693 T_c \frac{dB_{c2}}{dT} \Big|_{T=T_c} \quad (2.23)$$

Ist der κ -Parameter eines Typ-II-Supraleiters extrem hoch, kann es vorkommen, dass das obere kritische Magnetfeld so hoch wird, dass die Energie des Pauli-Spin-Paramagnetismus der normalleitenden Elektronen einen hohen Anteil an der Kondensationsenergie ausmacht. Die Folge ist, dass das obere kritische Magnetfeld abgesenkt wird. Maki [66] berechnete das reduzierte obere kritische Magnetfeld $B_{c2}(0)^M$ zu:

$$B_{c2}(0)^M = B_{c2}(0) / \sqrt{1 + \alpha^2} \quad (2.24)$$

Der Maki-Parameter α ist hierbei durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\alpha = \sqrt{2} B_{c2}(0) / B_{p0} \quad (2.25)$$

B_{p0} ist das nach Clogston [67] berechnete obere kritische Magnetfeld $B_{c2}(0)$ im paramagnetischen Limit, d.h. B_{p0} ist ein oberer Grenzwert für $B_{c2}(0)$. Im Grenzfall schwacher Kopplung, die durch die BCS-Theorie mit $2\Delta(0) = 3.52 k_B T_c$ vorgegeben ist, ist B_{p0} proportional zu T_c :

$$B_{p0} = \frac{\Delta(0)}{\sqrt{2} \mu_B} 1.84 T_c \quad (2.26)$$

Innerhalb des „schmutzigen“ Grenzfalls kann der Maki-Parameter aus der Sommerfeld-Konstanten γ , die anhand von spezifischen Wärmemessungen ermittelt wird, und dem spezifischen Widerstand ρ im normalleitenden Zustand bestimmt werden [68].

$$\alpha = \frac{3e^2\hbar}{2m\pi^2k_B^2}\gamma\rho \quad (2.27)$$

Dem von Maki berechneten Effekt, dass das obere kritische Magnetfeld abgesenkt wird, da sich die Elektronen-Spins in hohen Magnetfeldern parallel einstellen, wirkt besonders bei Atomen mit hohen Massenzahlen eine statistische Spin-Bahn-Streuung entgegen. Dies wird durch den Spin-Flip-Parameter λ_{so} beschrieben, wobei $1/\tau_{so}$ die Spin-Flip-Streureate ist:

$$\lambda_{so} = \frac{2\hbar}{3\pi k_B T_c \tau_{so}} \quad (2.28)$$

Werthamer, Helfand und Hohenberg haben unter Berücksichtigung der beiden sich konkurrierenden Effekte (Pauli-Paramagnetismus und statistische Spin-Bahn-Streuung) eine Formel für das obere kritische Magnetfeld aufgestellt:

$$\ln \frac{1}{t} = \left[\frac{1}{2} + \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma} \right] \psi \left(\frac{1}{2} + (\bar{h} + \frac{1}{2}\lambda_{so} + i\gamma)/2t \right) + \left[\frac{1}{2} - \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma} \right] \psi \left(\frac{1}{2} + (\bar{h} + \frac{1}{2}\lambda_{so} - i\gamma)/2t \right) - \psi \left[\frac{1}{2} \right] \quad (2.29)$$

Hierbei ist ψ die Digamma-Funktion Γ'/Γ und $\gamma = [(\alpha\bar{h})^2 - (\frac{1}{2}\lambda_{so})^2]^{1/2}$; t und \bar{h} sind die reduzierten Größen $t = T/T_c$ und $\bar{h} = 4h^*/\pi^2$ mit $h^* = B_{c2}/[-dB_{c2}/dt]_{t=1}$ [69]. Die von **Werthamer**, **Helfand** und **Hohenberg** [68] und **Maki** [66] aufgestellten Formeln zur Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes werden zur WHHM-Theorie zusammengefasst.

2.2.9 Wohleben-Effekt

Das in dieser Arbeit untersuchte System SnSe₂ interkaliert mit Cobaltocen weist einen außergewöhnlichen supraleitenden Effekt auf, der im Folgenden beschrieben wird.

Der paramagnetische Meissner-Effekt (PME), auch Wohleben-Effekt genannt, tritt nur in manchen supraleitenden Systemen auf. Wie der Name ausdrückt, entsteht

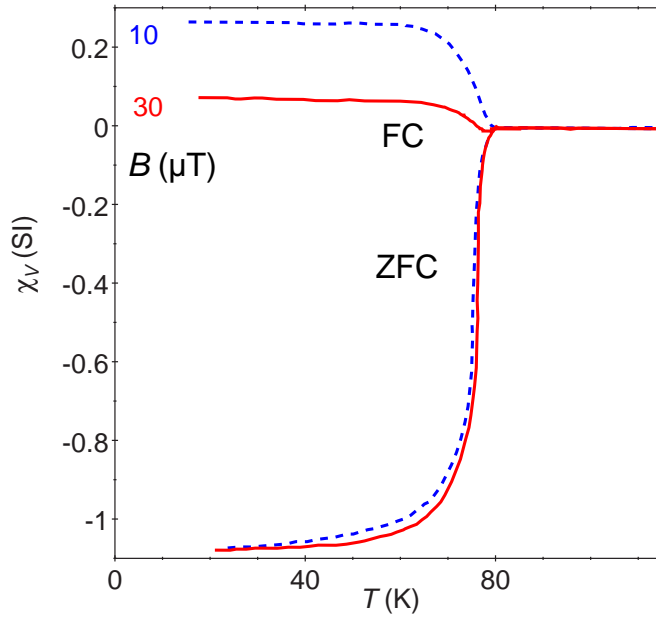


Abb. 2.7: Verdeutlichung des Wohllieben-Effekts durch ZFC- und FC-Suszeptibilitätsdaten an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$; die Daten sind aus Ref. [70] entnommen.

beim Abkühlen des Supraleiters in einem externen Magnetfeld unterhalb der Übergangstemperatur T_c nicht der normale Meissner-Effekt, der ein diamagnetisches Verhalten aufgrund der induzierten Abschirmströme im Supraleiter zur Folge hat, sondern man beobachtet ein paramagnetisches Verhalten.

Der PME wurde zum ersten Mal von Svedlindh *et al.*, Ref. [32], in poly-kristallinen Proben des Hochtemperatursupraleiters $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ entdeckt, als sie diese in sehr kleinen externen Magnetfeldern ($B \leq 10 \mu\text{T}$) abgekühlt haben. Wohllieben *et al.*, Ref. [70], haben den paramagnetischen Meissner-Effekt in Bi-2:2:1:2 systematisch untersucht. Während die Suszeptibilitätsdaten nach einem ZFC- (zero field cooled) Prozess⁴ den Abschirmeffekt zeigen ($\chi_V (\text{SI}) \approx -1$), beobachtet man bei der entsprechenden FC (field cooled) Suszeptibilitätsmessung⁴ paramagnetisches Verhalten (siehe Abbildung 2.7). Erhöht man das externe Magnetfeld nimmt die Suszeptibilität bei der im äußeren Feld abgekühlten Probe ab, während die Suszeptibilität nach dem ZFC-Prozess annähernd konstant bleibt (siehe Abbildung 2.7). Für die diffizilen Messungen zur Charakterisierung des paramagnetischen Meissner-Effekts,

⁴Vgl. mit B - T -Phasendiagramm auf Seite 16 für die Definition der Begriffe ZFC und FC

führt man ZFC und FC-Suszeptibilitätsmessungen in sehr kleinen ($B \leq 10 \mu\text{T}$) externen Magnetfeldern durch. Da diese Größenordnung des Magnetfeldes im Bereich der Größe des Erdmagnetfeldes liegt, ist darauf zu achten, dass letzteres kompensiert wird.

Da die Ursache für den Wohllieben-Effekt noch nicht geklärt ist, werden im Folgenden die wichtigsten, in der Literatur vorgeschlagenen, Modelle aufgeführt [71, 72, 73]:

i) Das Modell von Sigrist und Rice [71] geht vom Auftreten großer spontaner magnetischer Momente unterhalb der Übergangstemperatur T_c aus. Dabei wird d -Wellen-Paarung bei vorliegenden $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen in Hochtemperatursupraleitern berücksichtigt. Man betrachtet dazu einen intrinsischen oder nicht-intrinsischen π -Josephson-Kontakt zwischen supraleitenden Domänen (siehe Abbildung 2.8). Intrinsisch bedeutet, dass sich der Kontakt zwischen den supraleitenden Ebenen der HTSL, die durch isolierende Bereiche voneinander getrennt sind, bildet. Keramische HTSL bestehen aus mikrokristallinen Bereichen, die auch Körner (engl.: grains) genannt werden. Sind diese miteinander verbunden, liegen nicht-intrinsische Josephson-Kontakte vor. Wie in der Abbildung 2.8 zu erkennen ist, ist die Orientierung der Phasen der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale in den supraleitenden Domänen zueinander gegensätzlich. Somit besitzen die Wellenfunktionen beider supraleitender Domänen unterschiedliche Phasen⁵. Sigrist und Rice konnten zeigen, dass sich für eine ungerade Anzahl an π -Josephson-Kontakten in der Probe die Situation ergibt, die für den paramagnetischen Meissner-Effekt verantwortlich sein kann: Aufgrund der gegensätzlichen Phase entsteht ein Kreisstrom, der ein magnetisches Flussquantum ϕ_0 entstehen lässt [71]. Dieses wirkt als ein paramagnetisches Moment. Abschätzungen von Sigrist und Rice ergeben, dass dieser Kreisstrom in keramischen HTSL einen Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ besitzt und ein magnetisches Moment von ungefähr $10^8 - 10^{10} \mu_B$ trägt [71]. Die unterhalb von T_c entstehenden großen spontanen magnetischen Momente wurden bereits experimentell von Magnusson *et al.* gefunden [74].

⁵Aufgrund der unterschiedlichen Phasen der Wellenfunktionen handelt es sich um einen π -Josephson-Kontakt.

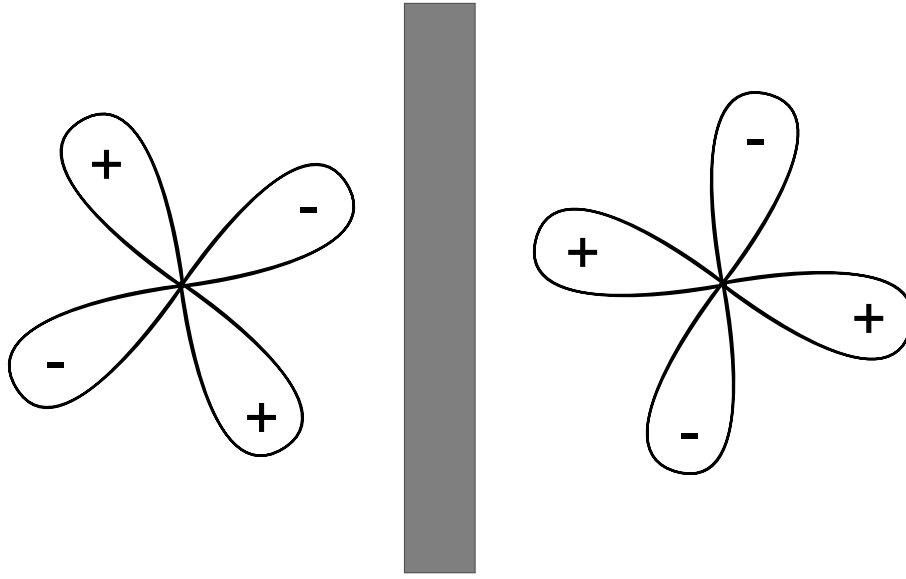


Abb. 2.8: π -Josephson-Kontakt an einer Kontaktstelle zwischen zwei supraleitenden Gebieten [71].

ii) Der paramagnetische Meissner-Effekt wurde auch in konventionellen Supraleitern, z.B Nb-Plättchen, von Kostić *et al.* und Thompson *et al.* beobachtet [75, 76]. Sie führen den Wohleben-Effekt auf den sogenannten *flux trapping*-Mechanismus [72, 73] zurück, der auf magnetischem Fluss innerhalb eines Flusswirbels oder auf einem inhomogenen supraleitenden Übergang beruht. Letzterer kann auftreten, wenn die Oberfläche der Probe bei einer anderen Temperatur supraleitend wird als die gesamte Probe. Kostić *et al.* und Lucht *et al.* [75, 77] haben mehreren Proben untersucht, in denen die Oberflächen-Supraleitung bei einem T_c einsetzt, das entweder etwas höher oder niedriger ist, als das T_c der Probe. Wurden die Oberflächenschichten, welche für den PME verantwortlich gemacht wurden, entfernt, zeigten die Proben kein PME mehr. Der *flux trapping*-Mechanismus kann sowohl auf konventionelle als auch auf Hochtemperatursupraleiter mit d -Wellen-Symmetrie angewandt werden. Ein Review-Artikel zu theoretischen Untersuchungen zum *flux trapping* Mechanismus findet sich in Ref. [78]. Moshchalkov *et al.* [73] fanden eine spezielle Lösung der Ginzburg-Landau Gleichungen und konnten zeigen, dass sich der *flux trapping*-Mechanismus mit magnetischem Fluss innerhalb eines Flusswirbels beschreiben läßt. Koshelev und Larkin, Ref. [72], zeigten anhand von Rechnungen, dass der Betrag

des paramagnetischen Signals von der Proben-Geometrie abhängt, aber nie 27% des Betrags des diamagnetischen Signals ($\chi_V(\text{SI}) = -1$) übersteigen kann. Im Gegensatz zum vorgestellten Modell im Abschnitt i) kann der *flux trapping*-Mechanismus somit nicht erklären, wenn ein paramagnetisches Signal bei der FC-Suszeptibilität auftritt, das einen $\chi_V(\text{SI})$ -Wert von 0.27 übersteigt.

Weitere Modelle, die die spontanen magnetischen Momente erklären, seien kurz aufgeführt:

iii) Bulaevskii untersuchte dazu theoretisch inelastische Streuzentren an verunreinigten Kontaktstellen zwischen supraleitenden Gebieten [79].

iv) Der theoretische Ansatz von Spivak erklärt den PME mit Josephson-Kopplungen bei paramagnetischen Verunreinigungen [80].

Geim *et al.* untersuchten den Wohllleben-Effekt mit einer Auflösung, die besser als ein Flussquant ist [81]. Ihre experimentellen Ergebnisse erklärten sie mit Modell ii). Die beiden in der Literatur aufgeführten Hauptmodelle i) und ii) wurden lange Zeit kontrovers diskutiert [82, 83]. Die Schlüsselfrage ist, mit welchem der beiden Modelle der PME erklärt werden kann. Dabei weisen Sigrist *et al.* [82] darauf hin, dass das Modell der spontanen magnetischen Momente zur Beschreibung des Wohllleben-Effekts geeignet ist, wenn man die magnetischen Momente nach einem ZFC-Prozess beobachten könnte, d.h. die Suszeptibilität nach ZFC müßte positiv sein. Der *flux trapping*-Mechanismus hingegen kann keine positive Suszeptibilität nach ZFC erklären.

Tritt im Gegensatz zum konventionellen Wohllleben-Effekt nicht nur paramagnetische FC-Suszeptibilität sondern auch das von Sigrist *et al.* vorgeschlagene Szenario einer paramagnetischen ZFC-Suszeptibilität im supraleitenden Zustand eines Probensystems auf, wird dies im Folgenden als unkonventioneller Wohllleben-Effekt bezeichnet. Die positiven ZFC- und FC-Suszeptibilitäten dieses Wohllleben-Effektes werden in Abbildung 2.9 zusammen mit den ZFC- und FC-Suszeptibilitäten eines konventionellen Wohllleben-Effektes verdeutlicht. Der unkonventionelle PME wurde

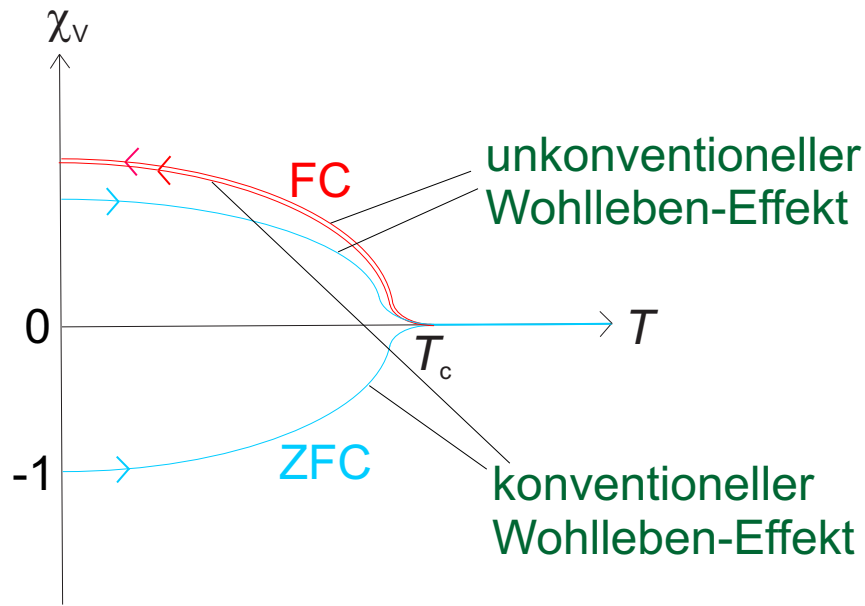


Abb. 2.9: $\chi(T)$ -Verläufe bei ZFC- und FC-Messungen für einen konventionellen und einen unkonventionellen Wohllleben-Effekt.

bisher nie experimentell beobachtet.

2.3 Ladungsdichtewelle-CDW

P. Monceau und N. P. Ong entdeckten vor dreißig Jahren das Auftreten von Ladungsdichtewellen als neues Phänomen beim Widerstandsverhalten elektrisch leitender Festkörper [84]. Hierbei kommt es bei Verringerung der Temperatur als Kontrollparameter zur Ausbildung einer elektronischen Überstruktur, bei der sich die Elektronen als Ladungsdichtewelle (engl.: **C**harge **D**ensity **W**ave, CDW) durch das Gitter bewegen. Der elektronische Transportmechanismus der Ladungsdichtewelle tritt meist in niedrig-dimensionalen Metallen, wie Dichalkogeniden auf, welche häufig eine hohe Zustandsdichte an der Fermi-Kante besitzen. Bei der elektronischen Instabilität, die zu einer CDW führt, ist die Form der Fermi-Oberfläche entscheidend, um die Ursache für die Ladungsdichtewelle, das sogenannte Fermi-Surface-Nesting zu erklären. Wenn ein Teil einer Fermi-Oberfläche durch den Wellen-Vektor \mathbf{q} translatiert werden kann und dadurch auf einen anderen Teil einer Fermi-Oberfläche abgebildet werden kann, spricht man vom Fermi-Surface-Nesting durch den Vektor \mathbf{q} [85].

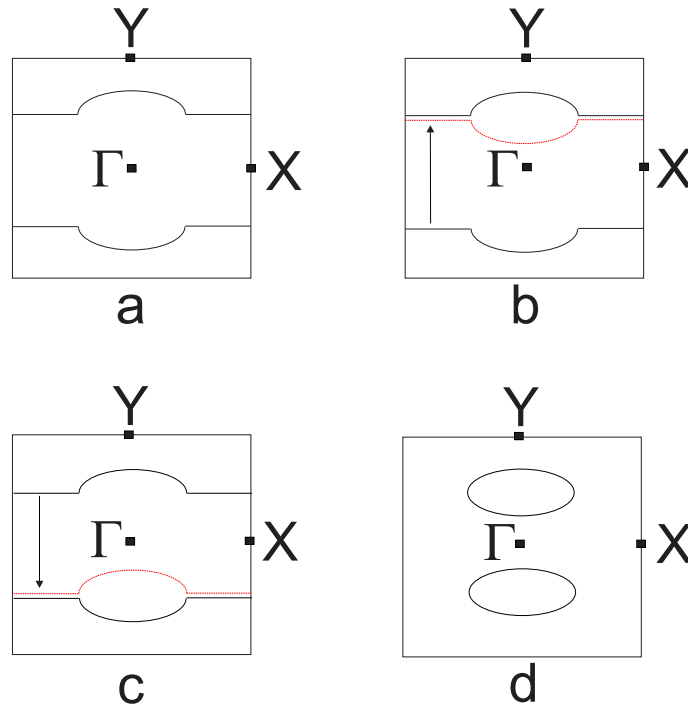


Abb. 2.10: a) Darstellung einer eindimensionalen Fermi-Oberfläche bezüglich der Punkte Γ , Y und X , die aus einem halb-gefüllten Band mit bestimmter Dispersion entsteht; in b) und c) werden die parallelen Fermi-Oberflächen aufeinander abgebildet; d) taschenförmige Fermi-Oberflächen bleiben zurück; aus Ref. [85].

Um das Fermi-Surface-Nesting zu verstehen, betrachtet man eine exemplarische Fermi-Oberfläche im reziproken Raum, die in der Abbildung 2.10 a) bezüglich der ausgezeichneten Punkte Γ , X und Y dargestellt ist. Die Linien geben die Fermi-Oberfläche mit der Energie E_F und dem Wellen-Vektor \mathbf{k}_F wieder. Diese Fermi-Oberfläche entsteht aus einem halb-gefüllten Band, welches in $\Gamma \rightarrow X$ Richtung keine Dispersion aufzeigt und zu isolierendem Verhalten führt. In $\Gamma \rightarrow Y$ Richtung durchquert das Band, das Dispersion zeigt, die Fermi-Kante, so dass metallische Leitfähigkeit entsteht [85]. Das Fermi-Surface-Nesting kann nur bei parallelen Bereichen der Fermi-Oberfläche stattfinden, da nur diese Bereiche durch den Wellen-Vektor \mathbf{q} aufeinander abgebildet werden können. Werden die Fermi-Oberflächen, die alle den Wellen-Vektor \mathbf{k}_F besitzen, durch den Vektor \mathbf{q} aufeinander abgebildet, wie in Abbildung 2.10 b) und c) zu sehen ist, bleiben taschenförmige Fermi-Oberflächen, siehe Abbildung 2.10 d) zurück. Die Folge ist eine starke Verringerung des metallischen Charakters bei Erniedrigung der Temperatur, da sich die Ladungsträgeran-

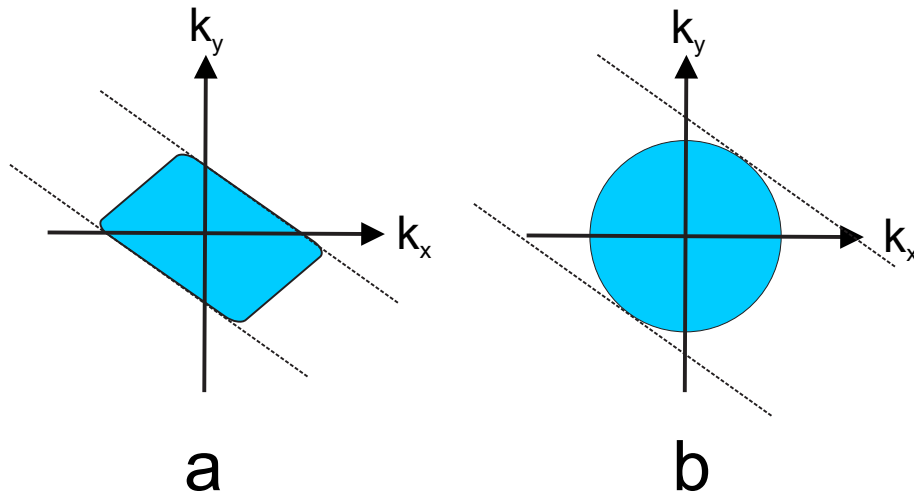


Abb. 2.11: Darstellung paralleler Fermi-Flächen in a) zweidimensionalen Strukturen und b) dreidimensionalen Strukturen [85].

zahl verringert hat. Durch das hier dargestellte Fermi-Surface-Nesting kommt es zu der bereits angesprochenen elektronischen Instabilität, durch die ein Metall-Isolator-Übergang hervorgerufen wird.

Die Temperatur ist die treibende Kraft für das Fermi-Surface-Nesting. Bei $T = 0\text{ K}$ sind in der Zustandsdichte alle elektronischen Zustände unterhalb der Fermi-Kante mit der Energie E_F und dem Wellen-Vektor \mathbf{k}_F besetzt und alle Zustände oberhalb der Fermi-Kante unbesetzt. Mit steigender Temperatur werden stetig Zustände oberhalb von E_F besetzt. Die Folge ist eine Veränderung der Fermi-Oberfläche. Bei höheren Temperaturen gibt es kaum Bereiche paralleler Fermi-Oberflächen mit dem Vektor \mathbf{k}_F , die durch den Vektor \mathbf{q} aufeinander abgebildet werden können. Es findet kein Nesting statt. Bei tieferen Temperaturen entstehen größere Bereiche paralleler Fermi-Oberflächen die dem Nesting unterworfen sind. Vom kompletten Fermi-Surface-Nesting spricht man, wenn alle Fermi-Oberflächen parallel zueinander sind und somit aufeinander abgebildet werden können, wie es bei eindimensionalen Metallen vorkommen kann. Die Folge ist isolierendes Verhalten unterhalb einer charakteristischen Temperatur. Zwei- und dreidimensionale Metalle können aufgrund der Form der Fermi-Oberfläche (siehe Abbildung 2.11) kein komplettes Fermi-Surface-Nesting zeigen, so dass der metallische Charakter teilweise übrig bleibt und sich somit bei einer bestimmten Temperatur T_{CDW} ein lokales Maximum im Widerstand ausbilden

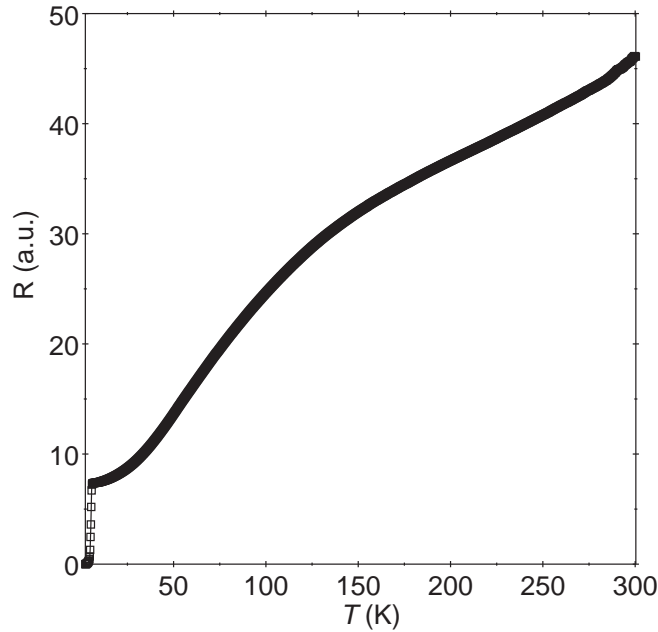


Abb. 2.12: Darstellung des temperaturabhängigen Widerstands eines mit Cobaltocen interkalierten SnSe_2 -Systems; bei hohen Temperaturen ist metallische Leitfähigkeit und eine Ladungsdichtewelle ($T_{\text{CDW}} = 150 \text{ K}$) zu erkennen; bei tiefen Temperaturen zeigt das System einen supraleitenden Übergang.

kann [85]. Dies wird anhand des experimentellen Widerstands eines mit Cobaltocen interkalierten SnSe_2 -Systems in Abbildung 2.12 verdeutlicht. Bei Raumtemperatur zeigt das System metallische Leitfähigkeit. Das Maximum der Ladungsdichtewelle ist bei ca. $T_{\text{CDW}} = 150 \text{ K}$ zu erkennen. Bei tiefen Temperaturen tritt Supraleitung auf.

Die Ladungsdichtewelle stellt einen konkurrierenden Effekt zur Supraleitung dar. Wenn bei einem eindimensionalen Metall ein komplettes Fermi-Surface-Nesting auftritt, kann es nicht mehr supraleitend werden [85]. Aber aufgrund der hohen Zustandsdichte an der Fermi-Kante, welche sowohl für die CDW als auch für die Supraleitung die Triebkraft darstellt, tritt bevorzugt bei potentiellen Supraleitern ebenfalls eine CDW auf. Dieses Szenario tritt zum Beispiel im Fall der zweidimensional aufgebauten Dichalkogeniden auf: Untersuchungen haben gezeigt, dass die Temperatur der Ladungsdichtewelle T_{CDW} abnimmt und dabei die Übergangstemperatur der Supraleitung T_c in der Reihe TaSe_2 über TaS_2 , NbSe_2 bis zum NbS_2 zunimmt [12, 86].

Während in 1D-Übergangsmetall-dichalkogeniden, z.B. $1T$ -TaSe₂, der Mechanismus für die Ausbildung einer CDW das Fermi-Surface-Nesting und somit die Ausbildung einer Bandlücke ist [11], zeigen Bandstrukturechnungen [87, 88] kein starkes, also ein nicht komplettes Fermi-Surface-Nesting. Ein alternatives Modell, welches zur Ausbildung einer CDW führt, wurde von Rice und Scott [89] vorgeschlagen. Es basiert auf Bandstrukturechnungen [90] und beschreibt den elektronischen Streumechanismus an Sattelpunkten der Fermi-Oberfläche. Diese Streuung führt zu einer logarithmisch-divergierenden Zustandsdichte [12]. Der Vorteil, die Entstehung einer Ladungsdichtewelle in diesem Bild zu sehen, ist, dass für die Erklärung kein Fermi-Surface-Nesting herangezogen werden muss, sondern dass es nur zu einer Ausbildung einer Energielücke an den Sattelpunkten kommt. Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit kaum verringert.

Dieses Szenario könnte auch für das in dieser Arbeit untersuchte SnSe₂ interkaliert mit Cobaltocen gelten, da in den temperaturabhängigen Messungen des elektrischen Transports nur eine schwach ausgebildete Ladungsdichtewelle zu erkennen ist (siehe Kapitel 4.5).

3 Keramisches MTO

3.1 Einführung

Methyltrioxorhenium, MTO, ist zum ersten Mal 1979 von Beattie und Jones [91] synthetisiert worden. Herrmann *et al.* [15] beschreiben das besondere Potential dieses farblosen diamagnetischen Moleküls bei der Katalyse, im Speziellen bei der Olefin-epoxidierung und in Gegenwart von Cokatalysatoren wie Methylaluminiumoxid bei Olefin-Metathesereaktionen. Herrmann *et al.* [18] haben herausgefunden, dass aus einer wässrigen Lösung des Moleküls MTO bei einer Temperatur von ca. 80°C ein gold-farbener polymerer Feststoff ausfällt. Dieses Polymer ist schichtartig aufgebaut (siehe Kapitel 3.2), ähnelt dem Schmiermittel Graphit in seinen mechanischen Eigenschaften und ist aus diesem Grund schwierig physikalisch zu charakterisieren. Wachter [19] beschrieb erstmals einen zweiten Syntheseweg für das Polymer. Dabei wird MTO in einer Glasampulle bei ca. 120°C aufgeschmolzen. Helbig *et al.* [20] konnten in Folge zeigen, dass sich das hierbei entstandene Material durch Sintern in einen harten und spröden keramischen Feststoff umwandeln lässt, der sich dadurch wesentlich besser für eine physikalische Charakterisierung eignet als die polymere Modifikation, die aus den Syntheserouten über wässrige MTO-Lösungen gewonnen wird. Eine Fotografie, die das durch den zweiten Syntheseweg hergestellte keramische Methyltrioxorhenium, keramisches MTO, zeigt, ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Dieses polymere metallorganische Oxid ist der einzig bekannte Vertreter eines *inhärent leitfähigen Polymers* (*Inherent Conductive Polymers* (ICP)), das aus einem metallorganischen Oxid als Monomer-Einheit aufgebaut ist. Wie in Kapitel 1.1 dargestellt, besitzt es aufgrund der vorliegenden, vernetzten $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen den strukturellen Aufbau von Perowskiten in zwei Dimensionen.

In früheren physikalischen Untersuchungen wurde für das mit Wasserstoff dotierte *poly*-MTO, $\{H_{0.5}[(\text{CH}_3)_{0.92}\text{ReO}_3]\}_\infty$, welches in wässriger Lösung synthetisiert wurde,

ein mittelmäßig hoher Widerstand von $6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ als auch ein Pauli-Paramagnetismus von $70 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ bei Raumtemperatur festgestellt [18, 92]. Das bei diesen Pionierstudien beobachtete Ansteigen der Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen hin wurde dabei mit dem Auftreten antiferromagnetischer Kopplungen erklärt. Die Leitfähigkeit wurde auf das Vorhandensein von aziden Wasserstoff-Atomen, welche als eine Quelle für itinerante Elektronen fungieren, zurückgeführt. Weiterhin haben Bandstrukturechnungen von Genin *et al.* [93] auf Basis der *Extended Hückel Theorie* das Fehlen von 8% aller Methylgruppen in *poly*-MTO für die Leitfähigkeit verantwortlich gemacht. Infolge des Methylgruppenverlustes (Demethylierung) entstehen formal Re(VI)-Zentren, die jeweils über ein freies Elektron verfügen (d^1 -Konfiguration), welches an das Leitungsband abgegeben werden kann. In der Tat zeigen Magnetisierungsstudien an keramischem MTO, dass nur ein kleiner Prozentsatz (0,05 %) der entstandenen Elektronen an den Re-Atomen lokalisiert bleibt [21]. Im Fall des hier untersuchten keramischen MTO wird zunächst ein ähnlicher Mechanismus angenommen, der die Leitfähigkeit dieses Materials bedingt.

Auch im Hinblick auf katalytische Anwendungen zeigt keramisches MTO, im Gegensatz zu seinem Monomer, MTO, eine Reaktion mit Aminen unter Bildung von Iminen. Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in Herrmann *et al.* zu finden [23]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur des keramischen MTO, welches aus der Schmelze hergestellt wurde, untersucht und durch Interkalation mit Elektronen-Donoren und -Akzeptoren modifiziert. Das Ziel war es, dabei die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Möglichkeit, keramisches MTO als hartes Material zu gewinnen, öffnet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Aus diesem Grund ist eine fundamentale physikalische Charakterisierung von entscheidendem Interesse.



Abb. 3.1: Fotografie des keramischen MTO hergestellt aus der Schmelze.

3.2 Synthese und Elektronenmikroskopie

Um keramisches MTO zu synthetisieren, wurde MTO unter Argon-Atmosphäre in Glasampullen abgefüllt. Die Glasampullen wurden daraufhin unter Vakuum luftdicht abgeschmolzen. Eine Wärme-Behandlung des Monomers bei 120°C für zwei Tage im Ofen liefert das gold-farbene Polymer. Bei der Herstellung der interkalier-ten keramischen MTO Proben wurde MTO und die zu interkalierende Substanz im vorgesehenen molaren Verhältnis unter Argon-Atmosphäre fein und homogen gemörsert. Der weitere Syntheseweg entspricht dem des reinen Polymers. Nach der Reaktion wurde keramisches MTO und seine mit TTF (Tetrathiafulvalen), BEDT-TTF (Bis-(ethylenedithio)-tetrathiafulvalen) und SbF_3 gebildeten Interkalate auf ihre Stöchiometrie hin untersucht. Der Gehalt an C, H und S ist dabei mit einer Elementaranalyse mit Hilfe des Gerätes Vario El 3 der Firma Elementar bestimmt worden. Durch ein IPC-OES ((Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) der Firma Varian wurden die Proben bezüglich ihres Re-Gehalt analysiert. Die Formel und die Molmasse der Proben wurden durch beide Analysemethoden zu $(\text{CH}_3)_y\text{ReO}_3(\text{Interkalat})_x$ bestimmt, wobei der reduzierte Anteil an Methylgruppen ($y \leq 0,92$) berücksichtigt wurde.

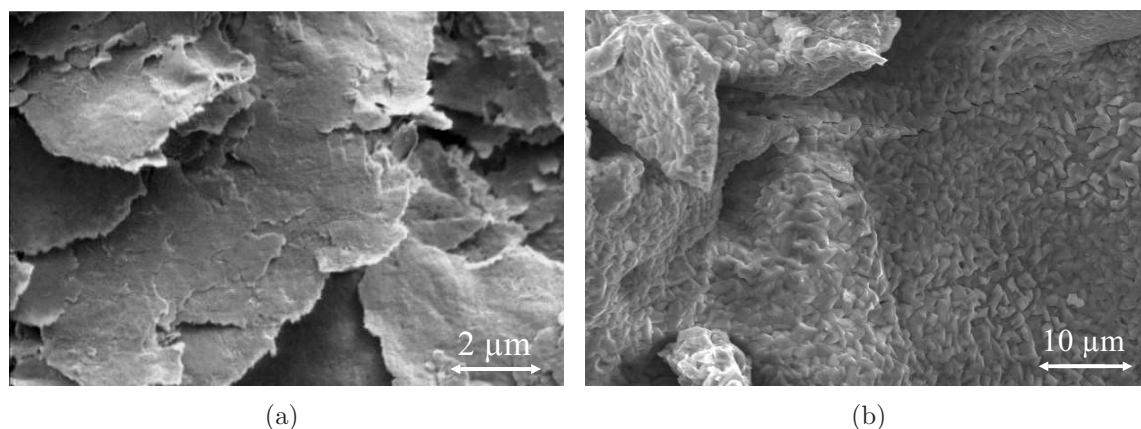


Abb. 3.2: a) Elektronenmikroskopische Aufnahme von *poly*-MTO in wässriger Lösung hergestellt. b) Elektronenmikroskopische Aufnahme von keramischem MTO aus der Schmelze hergestellt.

In Abbildung 3.2 a) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von *poly*-MTO, das in wässriger Lösung synthetisiert wurde, zu sehen. Dass es sich bei diesem *poly*-MTO um ein schichtartig aufgebautes Material handelt, ist klar zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigt die in Abbildung 3.2 b) dargestellte ESEM- (Environmental Scanning Electron Microscope) Aufnahme des keramischen MTO, welches in der Schmelze hergestellt wurde, keine Schichten. Es handelt sich um ein hartes, sprödes Material. Die mikrokristallinen Körner, welche in Abbildung 3.2 b) zu erkennen sind, haben einen Durchmesser im Bereich zwischen 0,7 und 1,3 μm . Obwohl das elektronenmikroskopische Bild keine Schichtstruktur erkennen lässt, zeigt es sich im Folgenden, dass auch keramisches MTO rein zweidimensional aufgebaut ist und die Schichten in der dritten Raumrichtung nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken. Keramisches MTO ändert mit zunehmendem Interkalationsgrad mit TTF und BEDT-TTF sein Aussehen und seine Härte. Es entstehen schwarze Pulver mit schlechter Leitfähigkeit. Insbesondere bei hohem Interkalationsgrad von BEDT-TTF wurden Transportmessungen aufgrund der geringen Festigkeit des Systems erschwert. Die Interkalate mit SbF_3 behielten im Gegensatz dazu ihr gold-farbenes Aussehen auch nach der Interkalation.

Weiterhin konnte durch die ESEM-Aufnahme nicht nur zwischen den unterschiedlich hergestellten polymerisierten MTO-Modifikationen unterschieden werden, sondern durch die Abschätzung der Größe der mikrokristallinen Körner gewinnt man entscheidende Informationen, um den Schichtwiderstand in den $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen von keramischem MTO trotz des nicht zu erkennenden Schichtwachstums in Abb. 3.2 b) zu berechnen (siehe Kapitel 3.8.2).

3.3 Struktur

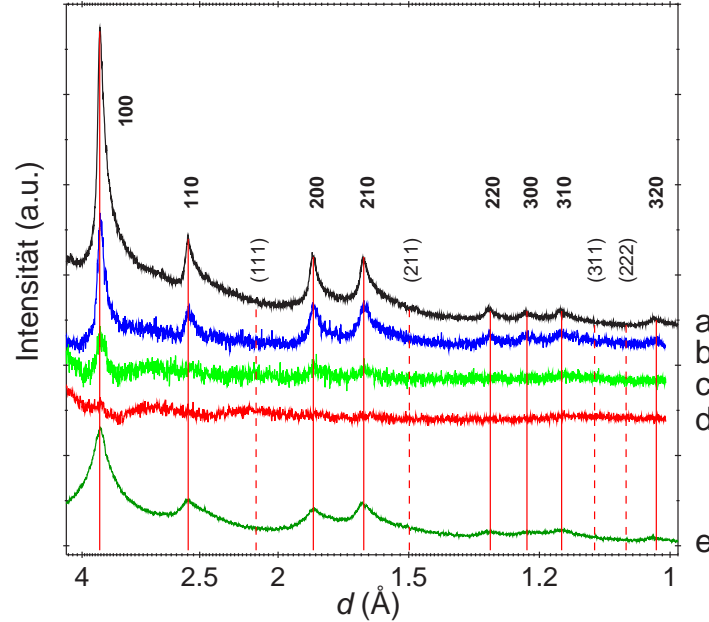


Abb. 3.3: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Proben ($\text{Cu } K_\alpha$ bzw. $\text{Mo } K_\alpha$ -Strahlung): (a) keramisches MTO; (b) und (c) keramisches MTO interkaliert mit 9 % bzw. 29 % TTF; (d) keramisches MTO interkaliert mit 25 % BEDT-TTF, und (e) keramisches MTO interkaliert mit 1,1 % SbF_3 ; die durchgezogenen Linien geben die Indizierung der $hk0$ -Reflexe wieder, die gestrichelten Linien zeigen die Indizierung der nicht-vorhandenen hkl -Reflexe.

Die Abbildung 3.3 zeigt Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter keramischer MTO-Proben, die mit TTF, BEDT-TTF und SbF_3 interkaliert wurden. Diffraktogramm (a) stellt reines keramisches MTO dar. Der Reflex 100 gibt dabei den Re-Re-Abstand innerhalb der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten von $a = 3,66(1) \text{ \AA}$ wieder. Die Röntgendiffraktogramme weisen charakteristische Merkmale wie die Asymmetrie der Reflexprofile auf, die dafür sprechen, dass keramisches MTO nur in zwei Dimensionen entlang der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten geordnet vorliegt [20, 22]:

Bei der Indizierung der Reflexe fällt auf, dass nur Reflexe mit den Miller-Indices $hk0$ auftreten. Unter Kenntnis der Bragg-Gleichung und unter Zugrundelegung eines kubischen Gitters kann man die Positionen der fehlenden Reflexe unter Berücksichtigung des l -Index berechnen. Sie sind in der Abbildung gestrichelt dargestellt. Wie bereits erwähnt sind die Reflexprofile asymmetrisch. Zu höheren Beugungswinkeln

(kleinere d -Werte) erkennt man einen schwächeren Intensitätsabfall als zu niederen Beugungswinkeln hin. In der Darstellung des reziproken Raumes entspräche dies der Situation, in der lediglich diffuse Stäbe in der dritten Raumrichtung vorliegen, die letztlich für das asymmetrische Reflexprofil in den Pulverdiffraktogrammen verantwortlich sind [92]. Dieses Phänomen kennt man bereits von zweidimensionalen Materialien, deren Schichten in der dritten Raumrichtung turbostratisch angeordnet sind [22]. Die Methylgruppen fungieren offensichtlich als Abstandhalter zwischen den $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten und sind für die rein zweidimensionale Ordnung des keramischen MTO verantwortlich. Beim Vergleich mit den interkalierten keramischen MTO-Proben (Diffraktogramme b-e) erkennt man, dass sich der Re-Re-Abstand von $a = 3,66(1) \text{ \AA}$ durch die Interkalation nicht geändert hat. Vergleichbare Re-Re-Abstände findet man auch in dem anorganischen Oxid ReO_3 ($a = 3,748(1) \text{ \AA}$) [18] und den Mischphasen von $\text{Re}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($a = 3,748(1) \text{ \AA}$; $x = 0,25$) [16], denen alle eine kubische Lückenperowskitstruktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) zugrunde liegt. Durch das beobachtete Röntgendiffraktogramm kann gefolgert werden, dass das gemittelte Strukturmodell von keramischem MTO in der zweidimensionalen Raumgruppe $p4mm$ beschrieben werden kann und dabei eine quadratische Grundfläche aufweist [22]. Es leitet sich also vom kubisch aufgebauten ReO_3 ab, wobei es die perowskitartige Struktur in zwei Dimensionen in Form von $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten beibehält. Diese quadratische Grundfläche wird durch die Interkalationen in keramisches MTO nicht beeinflusst, da die Moleküle zwischen die Schichten eingebaut werden. Weiterhin bleibt der zweidimensionale Charakter des keramischen MTO durch die Interkalationen erhalten. Durch den Einbau des relativ kleinen SbF_3 -Moleküls bleibt auch die Kristallinität erhalten. Bei großen Beugungswinkeln kann man die charakteristischen Reflexe des keramischen MTO-Wirtsgitters im Röntgendiffraktogramm e) noch deutlich erkennen. Im Gegensatz dazu zeigen die diffusen Beugungspattern der Diffraktogramme c) und d) an, dass sich die Kristallinität der keramischen MTO-Proben durch den Einbau der TTF- und BEDT-TTF-Moleküle signifikant verschlechtert.

3.4 IR-Spektroskopie

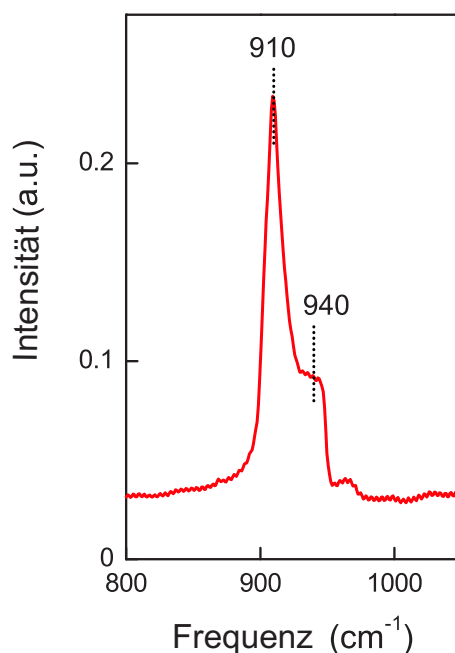


Abb. 3.4: Infrarot-Spektrum von keramischem MTO; die Moden bei 910 cm^{-1} und 940 cm^{-1} können als asymmetrische bzw. symmetrische Re-O Streckschwingung identifiziert werden.

Anhand der Moden eines Infrarotspektrums können wertvolle Hinweise über die Konstitution chemischer Verbindungen getroffen werden, da Strukturelemente das infrarote Licht bei bestimmten Frequenzen absorbieren und zu charakteristischen Schwingungen angeregt werden.

Infrarot-Spektren von keramischem MTO-Proben, welche in KBr-Pellets gepreßt wurden, sind im Bereich von 500 bis 5000 cm^{-1} in Transmission mit Hilfe eines Bruker Fourier Spektrometers IFS66v/S aufgenommen worden. Abbildung 3.4 zeigt die dominierenden Phononen bei 910 cm^{-1} und 940 cm^{-1} . Diese können den Re=O Streckschwingungen zugeordnet werden, wobei die Mode bei 910 cm^{-1} als asymmetrische und die Mode bei 940 cm^{-1} als symmetrische Mode identifiziert werden können [22]. Diese beobachteten Wellenzahlen sind signifikant gegenüber den entsprechenden Werten für MTO (CsI-Presslinge) verschoben [94]. Dort liegt die asymmetrische Streckschwingung bei 959 cm^{-1} und die symmetrische Streckschwingung bei 998 cm^{-1} . Weitere Untersuchungen von MTO in KBr-Pellets gepreßt ergaben

955 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} [22].

Die Verschiebung der Streckschwingungen zu kleineren Wellenzahlen für keramisches MTO im Vergleich zum Monomer MTO ist ein klarer Hinweis auf die Schwächung der Re=O Bindung zum terminalen Sauerstoffatom aufgrund der ligand-induzierten Ladungskonzentration der dem Sauerstoffatom gegenüberliegenden Methylgruppe (siehe Strukturbild Seite 5). Dies ist in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen an einem zweidimensionalen Strukturmodell von keramischem MTO, die eine Verlängerung der Re=O-Bindung im Vergleich zum Monomer zeigen [13].

3.5 Suszeptibilität und Magnetisierung

Die Suszeptibilität und die Magnetisierung stellen äußerst geeignete Meßmethoden dar, um auf die lokalen und itineranten magnetischen Momente einer Substanz zu schließen.

Für die Bestimmung der Magnetisierung von keramischem MTO und seiner interkalierten Spezies diente ein SQUID Magnetometer (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) MPMS 7 (**M**agnetic **P**roperty **M**easurement **S**ystem) der Firma Quantum Design. Mit dem am Lehrstuhl vorhandenen Gerät können Messungen im Temperaturbereich zwischen 1,9 und 400 Kelvin in Magnetfeldern bis 7 Tesla durchgeführt werden. Zur Vorbereitung der Messung sind reines keramisches MTO und seine interkalierten Spezies in der Argonbox unter Luftabschluss entweder in einen Strohhalm oder in einen Kel-F-Stab, der aus speziellem Kunststoff besteht, eingebaut worden. Der Hintergrund des Strohhalms ist gegenüber der Magnetisierung der Proben vernachlässigbar klein. Der Kel-F-Stab liefert einen definierten Hintergrund, der nach den Messungen von den Daten subtrahiert wurde.

Das effektive magnetische Moment eines Ions beträgt $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{J(J+1)}g\mu_B$. J ist der Gesamtdrehimpuls, g der Lande'sche Faktor und μ_B das Bohr'sche Magneton. In einem äußeren Magnetfeld kann das magnetische Moment nach den Hundschen Regeln und der Quantenmechanik $2J+1$ mögliche Energiezustände, die von $m = -J$ bis $m = +J$ reichen, annehmen. Dabei ist m die Magnetquantenzahl. Die Energien ergeben sich zu $E = gm\mu_B B$. Mit Hilfe der Brillouin-Funktion lassen sich die Besetzungen dieser Zustände in Abhängigkeit vom Magnetfeld und der Temperatur beschreiben. Entwickelt man die Brillouin-Funktion für den Grenzfall hoher Temperaturen und kleiner Magnetfelder, erhält man das Curie-Gesetz:

$$\chi = \frac{g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{p^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (3.1)$$

Die reziproke Suszeptibilität $1/\chi$ ist proportional zur Temperatur mit der Proportionalitätskonstante C , die auch Curie-Konstante genannt wird. Für einen Festkörper, der aus N Ionen besteht, muss die Avogadro-Konstante $N = 6.022 \cdot 10^{23}/\text{mol}$ mit berücksichtigt werden, um die Suszeptibilität pro Mol des Festkörpers zu bestimmen.

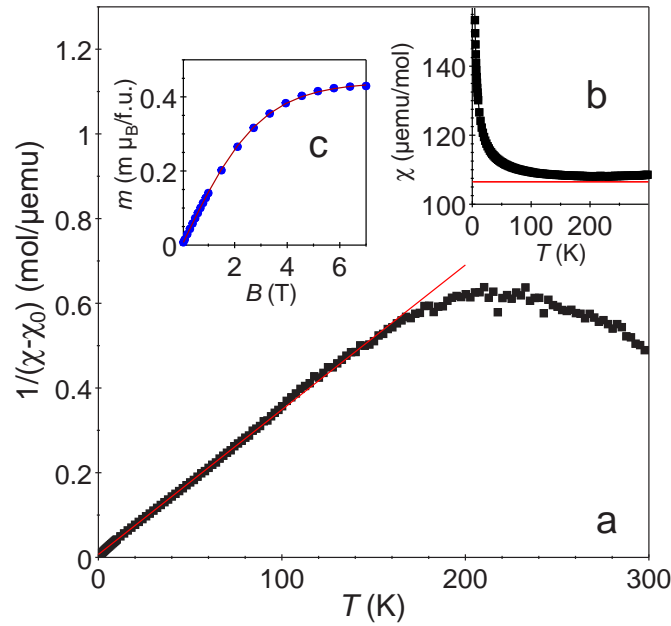


Abb. 3.5: (a) Inverse temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität $1/\chi$ von keramischem MTO gemessen in einem externen Magnetfeld von $B = 1\text{T}$; die Linie folgt dem Curie-Weiss-Gesetz; (b) Magnetische Suszeptibilität von keramischem MTO; die Linie stellt den konstanten Beitrag des Pauli-Paramagnetismus dar; (c) Magnetfeldabhängige Magnetisierung von keramischem MTO über dem Magnetfeld gemessen bei $T = 2\text{K}$; die Linie stellt eine Brillouin-Funktion für ein d^1 -Moment dar.

Innerhalb der Molekularfeldnäherung (P.Weiss 1907) wurde das Curie-Gesetz zum Curie-Weiss-Gesetz modifiziert:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3.2)$$

Θ ist die paramagnetische Curie-Temperatur, die die Größe des Molekularfeldes, also die Stärke der Wechselwirkungen der magnetischen Momente untereinander, widerspiegelt.

Abbildung 3.5 a) zeigt die reziproke Suszeptibilität von keramischem MTO über der Temperatur. Unterhalb von 70 K kann diese durch ein Curie-Weiss-Gesetz (siehe Gleichung 3.2) beschrieben werden, das mit Hilfe der Geraden durch die Datenpunkte veranschaulicht wird. Dabei wurde der Kern-Diamagnetismus in Höhe von

$\chi_{\text{Dia}} = -69 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ ⁶ berücksichtigt und ein itineranter elektronischer Anteil χ_0 von $110 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ bestimmt (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 54). Der resultierende Pauli-Paramagnetismus $\chi_P = 3\chi_0/2$ beträgt $165 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$. Die Gerade, welche das Curie-Weiss-Gesetz beschreibt, verläuft durch den Ursprung ($\Theta = 0 \text{ K}$). Somit sind magnetische Korrelationen in keramischem MTO ausgeschlossen, auf welche in der Literatur durch das Ansteigen der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen geschlossen wurde (siehe 3.1) [95]. Das aus dem Curie-Weiss-Gesetz bestimmte effektive magnetische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 39 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{f.u.}$, wenn man mit einbezieht, dass der Bahndrehimpuls L des Elektrons aufgrund des Kristallfeldes quantenmechanisch ausgelöscht (gequenched) und somit Null ist. Das berechnete effektive magnetische Moment ist kleiner als das erwartete effektive magnetische Moment für ein $\text{Re}^{\text{VI}}(d^1)$ Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$ pro Formel-Einheit. Unter der Annahme, dass es in keramischem MTO nur ganzzahlige magnetische Momente gibt, berechnet sich der Anteil der Re-Atome mit magnetischem Moment zu [22]:

$$n = \frac{\mu_{\text{eff}}^2[\text{exp}]}{\mu_{\text{eff}}^2[\text{Re}]} \quad (3.3)$$

Dabei ist $\mu_{\text{eff}}^2[\text{exp}]$ das aus dem Curie-Weiss-Gesetz bestimmte und $\mu_{\text{eff}}^2[\text{Re}]$ das theoretisch erwartete μ_{eff} pro Re-Atom. Der Kehrwert $1/n$ gibt an, jedes wievielte Re-Atom ein lokales magnetisches Moment trägt und wurde zu ca. 2000 bestimmt (siehe Tabelle 3.1). Bemerkenswert ist, dass die Suszeptibilität, die in Abb. 3.5 b) zu sehen ist, oberhalb von 100 K ansteigt. Dieses Verhalten ist auch in der inversen Suszeptibilität zu beobachten und kann darauf zurückgeführt werden, dass die normalerweise temperaturunabhängige Pauli-Suszeptibilität zu hohen Temperaturen hin leicht ansteigt, was sich aufgrund der geringen lokalisierten Momente an den Re-Zentren in den Suszeptibilitätsmessungen bemerkbar machen kann. Eine weitere Erklärung für die ungewöhnliche Suszeptibilität bei hohen Temperaturen könnte das vorherrschende Kristallfeld in keramischem MTO sein, das zu einem nicht vernachlässigbaren

⁶Der molare Kern-Diamagnetismus wurde mit Hilfe der Formel $\chi_{\text{dia}}^{\text{Langevin}} = -0.79 Z_i \cdot 10^{-6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \text{ emu/mol}$ abgeschätzt. Hierbei ist Z_i die Summe aller Kern-Elektronen pro Formeleinheit (für reines keramisches MTO $Z_i = 88$) und $\langle (r/a_0)^2 \rangle = 1$; a_0 ist der Bohr-Radius.

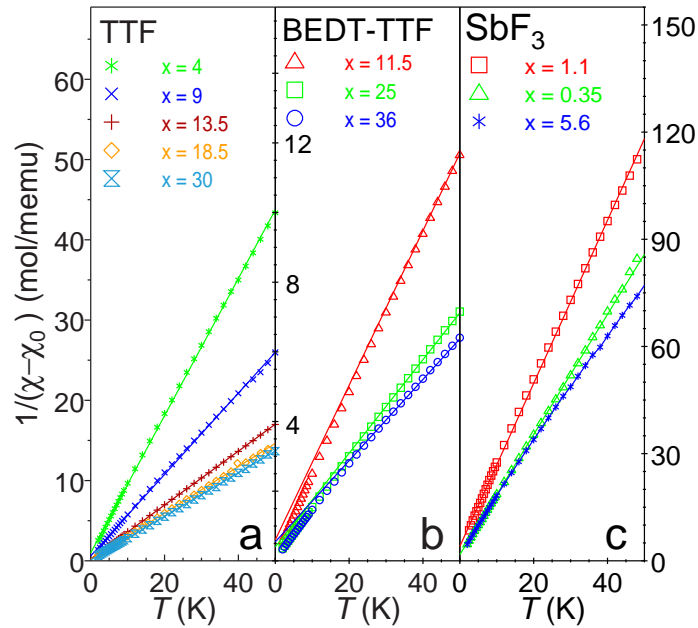


Abb. 3.6: Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität von keramischem MTO über der Temperatur. Interkalate mit (a) TTF, (b) BEDT-TTF und (c) SbF_3 gemessen in einem externen Magnetfeld von $B = 1\text{ T}$; die Linien folgen dem Curie-Weiss-Gesetz; zu beachten sind die unterschiedlichen Einheiten in $1/\chi$.

Van-Vleck-Beitrag führt.

In Figur 3.5 c) ist die magnetfeldabhängige Magnetisierung von keramischem MTO bei $T = 2\text{ K}$ aufgetragen. Anhand dieser wurde der Pauli-Paramagnetismus zu $\chi_P = 180 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ bestimmt. Der Fit durch die Datenpunkte ist mit Hilfe der entsprechenden Brillouin-Funktion für d^1 -Zentren entwickelt worden und berücksichtigt die lokalen magnetischen Momente, deren Bahndrehimpuls L wiederum ausgelöscht ist. Anhand der Magnetisierung von keramischem MTO kann geschlossen werden, dass ca. jedes 2300te Re-Atom ein lokales magnetisches Moment besitzt.

Analog zur Vorgehensweise bei reinem keramischem MTO wurden die Suszeptibilitätsdaten der Interkalate von keramischem MTO mit TTF, BEDT-TTF und SbF_3 bestimmt. Die reziproken Suszeptibilitätswerte dieser Proben sind in der Abbildung 3.6 im Temperaturbereich zwischen $T = 0\text{ K}$ und $T = 50\text{ K}$ zu sehen. Oberhalb dieses Temperaturbereiches weisen sie den gleichen ungewöhnlichen Verlauf wie reines keramisches MTO auf. Die Abweichung vom Curie-Weiss-Verhalten tritt dabei mit zunehmender Donor-Konzentration bei höheren Temperaturen auf. Die lokalen und

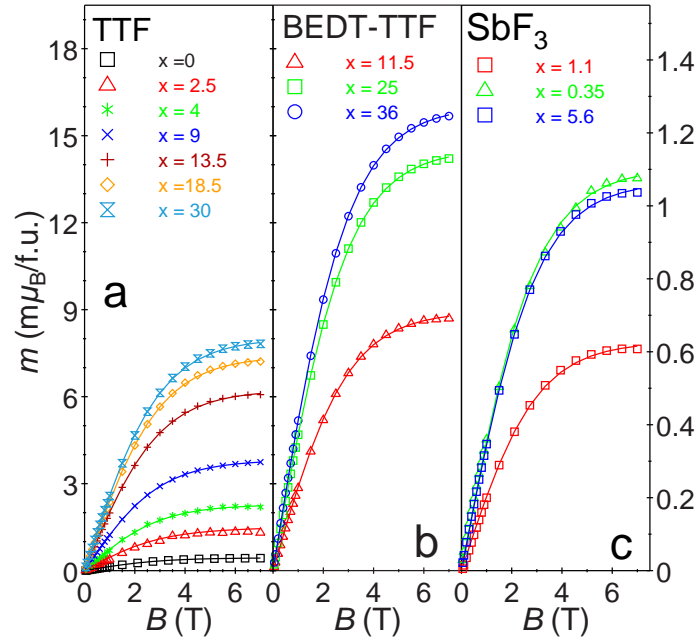


Abb. 3.7: Magnetisierung über dem Magnetfeld von keramischem MTO interkaliert mit (a) TTF, (b) BEDT-TTF und (c) SbF_3 ; die Linien stellen Brillouin-Funktionen dar; zu beachten sind die unterschiedlichen Einheiten in m .

itineranten magnetischen Momente sind in der Tabelle 3.1 in Einheiten von $1/n$ und χ_0 aufgeführt. Dabei fällt auf, dass mit zunehmender Donor-Konzentration x das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}}[\text{exp}]$ zunimmt, also $1/n$ abnimmt, während die magnetischen Momente der Leitungselektronen weniger werden. Dieses Verhalten spiegelt das entgegengesetzte Verhalten wider, wie es von einem Donor bei der Interkalation in ein Wirtsgitter erwartet wird [22]. Es liegt also eine zunehmende Lokalisierung der lokalen magnetischen Momente mit zunehmendem Interkalationsgrad vor. Trotz der Zunahme der lokalen magnetischen Momente mit zunehmender Interkalation kommt es zu keinen signifikanten magnetischen Korrelationen wie in der Abbildung 3.6 anhand des Curie-Weiss-Gesetzes mit $\Theta_{\text{CW}} \approx 0 \text{ K}$ zu erkennen ist. Zu erklären ist dies mit dem Abstand der lokalen magnetischen Momente in der keramischen MTO-Matrix: Für reines keramisches MTO beträgt der Abstand von zwei magnetischen Re-Atomen $d_{\text{Re}^{\text{VI}}-\text{Re}^{\text{VI}}} \approx 140 \text{ \AA}$, für keramisches MTO interkaliert mit 30 % TTF $d_{\text{Re}^{\text{VI}}-\text{Re}^{\text{VI}}} \approx 40 \text{ \AA}$. Dieser Abstand ist zu groß, um zu magnetischen Korrelationen zu führen [22]. Dieses überraschende Ergebnis wird von den magnetfeldabhängigen Magnetisierungen, siehe Abbildung 3.7, unterstützt. Wie bei

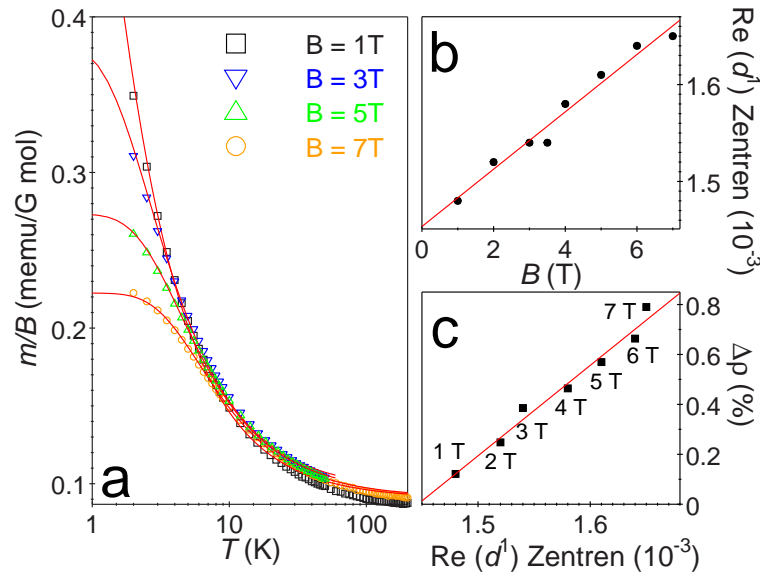


Abb. 3.8: (a) Temperaturabhängige Suszeptibilität m/B von keramischem MTO gemessen in unterschiedlichen externen Magnetfeldern; die Linien stellen Brillouin-Funktionen dar; (b) Magnetfeldabhängige Anzahl der lokalen magnetischen $\text{Re}(d^1)$ -Momente abgeleitet aus den Brillouin-Funktionen; (c) Prozentualer Anstieg des Widerstands abhängig vom Magnetfeld über der Anzahl der lokalen magnetischen $\text{Re}(d^1)$ -Momente.

der Magnetisierung von keramischem MTO sind die Fits in Abbildung 3.7 mit Hilfe von Brillouin-Funktionen erstellt worden und enthalten als Fitparameter die lokalen magnetischen Momente $\mu_{\text{eff}}[\text{exp}]$. Während die lokalen magnetischen Momente aus den magnetfeldabhängigen Magnetisierungsstudien vergleichbar mit denen aus den Suszeptibilitätsmessungen sind, unterscheiden sich die itineranten magnetischen Momente um einen Faktor 2. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich ein unterschiedliches Transportverhalten der Elektronen bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu hohen Temperaturen, wie im Kapitel 3.8.2 erläutert wird.

Eine Erhöhung der lokalen magnetischen Momente, die durch Interkalation von Donoren als Tuning-Parameter zustande kommt, kann auch durch das Anlegen eines externen magnetischen Feldes erreicht werden wie es in der Abbildung 3.8 verdeutlicht wird. In a) ist die Suszeptibilität in der Einheit von m/B in unterschiedlichen Magnetfeldern über der Temperatur aufgetragen. Die Fits durch die Datenpunkte

	x [%]	$\chi_0^{\text{sus}} / \chi_0^{\text{mag}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{[exp]}}$ [μ_{B} /f.u.]	$1/n$	$\mu_{\text{B}}/m_{\text{S}}$
keramisches MTO		110/120	0.039	ca. 2000	ca. 2300
TTF	2.5	102/126	0.065	689	724
	4	90/129	0.084	422	440
	9	92/149	0.112	240	263
	13.5	72/155	0.142	148	161
	18.5	71/167	0.156	125	135
	30	61/164	0.161	115	124
BEDT-TTF	11.5	68/169	0.163	112	103
	25	58/145	0.206	70	64
	36	75/155	0.223	62	62
SbF ₃	0.35	120/114	0.060	833	1000
	1.1	87/110	0.049	1250	1600
	5.6	97/120	0.063	760	926

Tab. 3.1: Lokale und itinerante magnetische Momente bestimmt durch Suszeptibilität und Magnetisierung von keramischem MTO und seinen Interkalaten mit TTF, BEDT-TTF und SbF₃. Zu bemerken ist, dass χ_0^{sus} und χ_0^{mag} in Einheiten von 10^{-6} emu/mol angegeben sind.

berücksichtigen sowohl die lokalen als auch die itineranten magnetischen Momente. Diese zwei Fit-Parameter sind in der Abbildung 3.8 b) als $\text{Re}(d^1)$ -Zentren und in c) als prozentuale Zunahme des Magnetwiderstands in Abhängigkeit von der Anzahl der $\text{Re}(d^1)$ -Zentren dargestellt. Die lokalen magnetischen Momente b) nehmen mit dem äußeren Magnetfeld zu, während die itineranten Momente mit anwachsendem Magnetfeld abnehmen. Letzteres wird durch das Ansteigen des prozentualen Magnetwiderstands 3.8 c), welcher bei 100 mK gemessen wurde, verdeutlicht. Dieses Verhalten legt dar, dass das Magnetfeld ein Tuning-Parameter für die Lokalisierung im keramischen MTO ist. Die lokalen magnetischen Momente nehmen mit Magnetfeld linear zu, gleichzeitig nehmen die itineranten Momente linear ab. [22].

3.6 ESR-Spektroskopie

Um ergänzende Informationen über die lokalen magnetischen Momente in keramischem MTO zu erhalten, wurden ESR-Messungen durchgeführt.

Bei der *Elektronen-Spin-Resonanz* Messtechnik werden die Proben in ein transversales Mikrowellen-Feld, das eine Funktion eines statischen Magnetfeldes B ist,

gebracht. Zur Detektion der Elektronenspins mißt man die Absorption der Mikrowellenstrahlung, während die Stärke des Magnetfeldes variiert wird. Dabei hängt die Leistung P der Resonanzabsorption an der Probe von der Umgebung der Elektronenspins ab. Zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses wird die Ableitung dP/dB mit Hilfe einer Lock-In Technik gemessen. Die ESR-Spektren wurden bei 9.4 GHz (X-Band, 3 cm Wellenlänge) mit Hilfe eines Bruker ELEXSYS E500-CW Spektrometers aufgenommen. Durch einen Kryostaten (Oxford Instruments), der mit einem kontinuierlichen Helium Gas Durchfluss betrieben wird, erreicht man Temperaturen zwischen $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Zur Vorbereitung der Messung wurde keramisches MTO und seine interkalierten Spezies homogen gemörsert (Größe der Körner $< 40 \mu\text{m}$), um den Skin-Effekt zu vermeiden [96]. Die Oxidation der Proben wurde verhindert, indem das Pulver mit Paraffin umschlossen wurde.

Abbildung 3.9 a) zeigt das abgeleitete ESR-Signal bei $T = 4.2 \text{ K}$ von keramischem MTO interkaliert mit 30 % TTF, welches stellvertretend für alle aufgenommen Spektren steht. Zu sehen sind mehrere breite Absorptionsbanden, die eine Linienbreite von mehr als 50 mT haben und ein schmales Absorptionssignal beim Resonanzmagnetfeld von 0.334 T. Dieses schmale Absorptionssignal mit einer Linienbreite von ca. 1 mT ist in Abbildung b) vergrößert dargestellt und entspricht einem g -Faktor von $g = \hbar\omega/\mu_B B = 2.004$. Die Positionen und Linienbreiten der Absorptionsbanden hängen nicht von der Temperatur ab, aber ihre Intensitäten. Paßt man an diese einen Lorentz-Fit an, wie in Abbildung 3.9 b) dargestellt, lassen sich daraus die korrespondierenden ESR-Suszeptibilitäten χ_{ESR} berechnen. Die inverse Suszeptibilität des schmalen Absorptionssignals von keramischem MTO interkaliert mit 30 % TTF ist in Abbildung 3.9 c) zu sehen. Die Linie durch die Datenpunkte stellt das Curie-Weiss-Gesetz dar. Um die lokalen Momente durch die ESR-Spektroskopie quantitativ bestimmen zu können, wurde das Spektrum der Referenz-Substanz $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReNCl}_4$ [97] gemessen. In dieser Substanz liegen Re-Atome im Oxidationszustand +VI mit der elektronischen Konfiguration $5d^1$ als einzige magnetische Zentren vor. Das Referenzspektrum ist in Abbildung 3.9 a) als gestrichelte Linie zu sehen. Hier sind analog zu keramischem MTO die breiten Absorptionsbanden zu erkennen, aber nicht die ausgeprägte schmale Absorptionslinie bei $g = 2$.

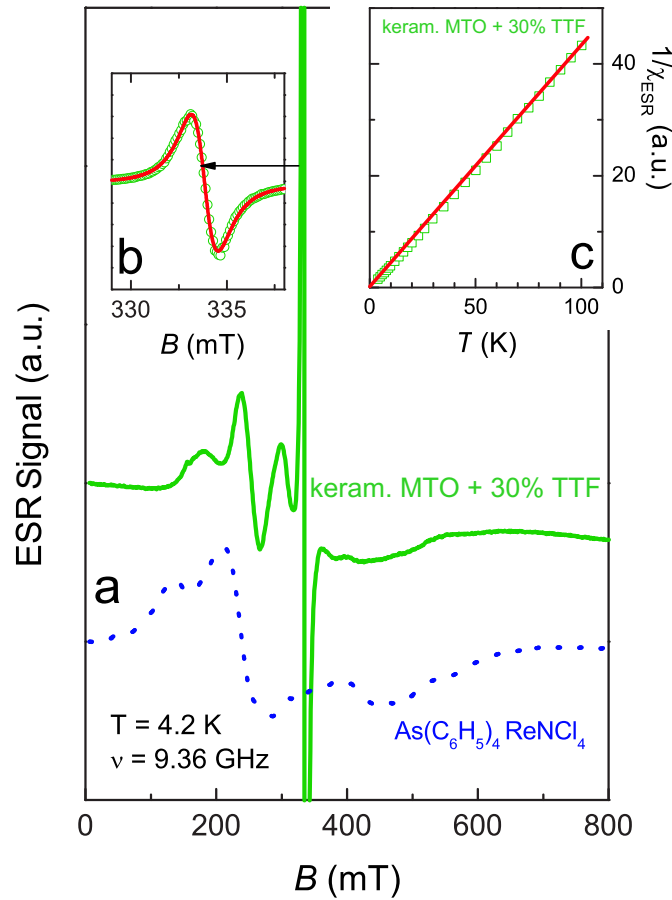


Abb. 3.9: (a) ESR-Resonanz-Spektrum von keramischem MTO interkaliert mit 30 % TTF; die gestrichelte Linie ist das Spektrum der Referenz-Verbindung $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReNCl}_4$; (b) das schmale Signal bei 0.334T entspricht einem g -Faktor von 2; die Linie stellt einen Lorentz-Fit dar; (c) die berechnete Intensitätsauftragung des Lorentz-Fits über der Temperatur folgt einem Curie-Verhalten (durchgezogene Linie).

Die breiten Absorptionsbanden resultieren aus der Hyperfein-Wechselwirkung zwischen dem $\text{Re}(d^1)$ -Moment (Elektronenspin $S=1/2$) und der magnetischen Kernmomente ^{185}Re und ^{187}Re , die beide einen Kernspin von $S=5/2$ aufweisen. Diese Hyperfein-Wechselwirkung sollte normalerweise aus sechs Linien bestehen, welche dieselben Intensitäten aufweisen. Die Anisotropie der Hyperfein-Konstante führt allerdings dazu, dass das ESR-Signal aufgrund der polykristallinen Natur der Probe räumlich gemittelt wird und somit einige Linien stärker ausgeprägt sind als andere [98]. Durch den Vergleich der Hyperfein-Wechselwirkungen des Referenzspektrums mit dem Spektrum von keramischem MTO interkaliert mit 30 % TTF lassen sich die

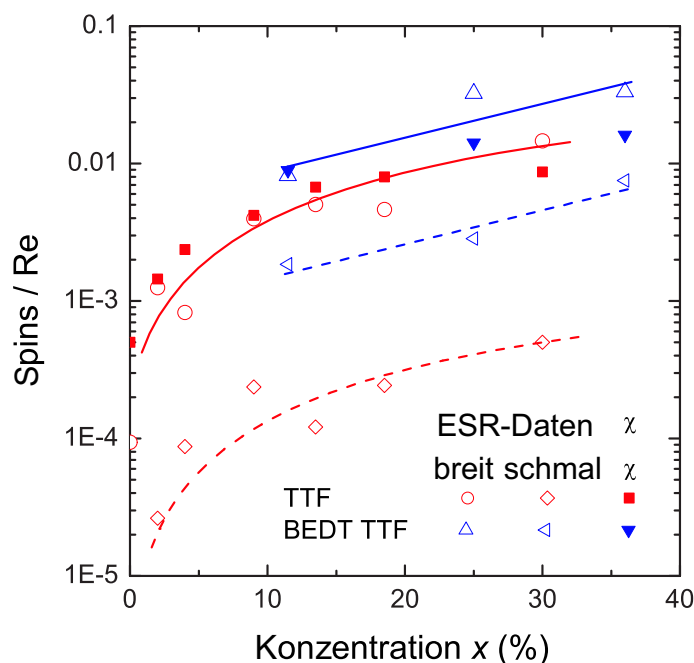


Abb. 3.10: Lokale magnetische Momente pro Re-Atom abgeleitet aus den berechneten Intensitäten der schmalen und breiten ESR-Signale über den TTF- und BEDT-TTF Konzentrationen x im Vergleich zu den berechneten lokalen magnetischen Momenten aus den Suszeptibilitätsdaten χ .

breiten Absorptionsbanden im letztgenannten auf lokalisierte d^1 -Momente am Re-Atom zurückführen. Des Weiteren läßt die Hyperfein-Wechselwirkung den Schluß zu, dass es zu keiner Wechselwirkung zwischen den d^1 -Momenten kommt. Als erste Interpretation für das schmale Absorptionssignal könnten die Leitungselektronen verantwortlich gemacht werden. Dies kann allerdings ausgeschlossen werden, da die Intensität dieses Signals einem Curie-Weiss-Verhalten folgt, wie bereits beschrieben wurde (siehe Abbildung 3.9 c)). Itinerante Elektronen sind die Ursache für das Auftreten des Pauli-Paramagnetismus, der von der Temperatur unabhängig ist. Vergleicht man die schmalen Absorptionslinien aller interkalierten keramischen MTO-Spezies miteinander, stellt man fest, dass die Intensität dieser Linien mit zunehmendem Interkalationsgrad anwächst. Daraus läßt sich schließen, dass die Elektronen, welche für das schmale Absorptionssignal verantwortlich sind, an den TTF- und BEDT-TTF Molekülen lokalisiert sind. Der Anteil dieser lokalisierten Elektronen ist im Vergleich zu den lokalisierten Re (d^1)-Momenten um einen Faktor zehn kleiner. In Abbildung 3.10 sind die aus den breiten und schmalen Absorptionslini-

en resultierenden lokalen magnetischen Momente χ_{ESR} zusammen mit den lokalen magnetischen Momenten, welche durch Magnetisierungsmessungen (siehe Kapitel 3.5) bestimmt wurden, für keramisches MTO und die interkalierten Spezies mit TTF und BEDT-TTF dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die lokalen magnetischen Momente aus den ESR-Messungen an den Re-Atomen als auch an den TTF- und BEDT-TTF-Molekülen mit zunehmendem Interkalationsgrad ansteigen. Weiterhin ist die Anzahl der bestimmten lokalen Momente aus ESR-Messungen und Magnetisierungsmessungen sehr gut miteinander vergleichbar. Aufgrund der sehr geringen magnetischen Momente in den mit SbF_3 interkalierten keramischen MTO-Spezies sind diese ESR-Spektren hier nicht dargestellt. Des Weiteren zeigen diese Proben bezüglich der Anzahl an lokalisierten magnetischen Momenten keine Abhängigkeit vom Interkalationsgrad. Dieses Ergebnis wird durch die im Kapitel 3.5 beschriebenen Magnetisierungsmessungen belegt [22].

Die Zunahme der lokalen magnetischen Momente an den Re-Atomen mit Erhöhung des Interkalationsgrades kann als Ursache für den ungewöhnlichen positiven Magnetwiderstand (siehe Abbildung 3.8 c) angenommen werden.

3.7 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme von keramischem MTO und seinen interkalierten Spezies wurde mit Hilfe eines PPMS (**P**hysical **P**roperty **M**easurement **S**ystem) der Firma Quantum Design im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K mit der Relaxationsmethode gemessen [99, 100]. Des Weiteren wurde sie bis tiefe Temperaturen (80 mK) mit Hilfe eines ^3He - ^4He -Kryostaten bestimmt.

In Abbildung 3.11 a) ist die molare spezifische Wärme geteilt durch die Temperatur C/T für keramisches MTO über den Logarithmus der Temperatur aufgetragen. Versucht man den Phononenanteil der spezifischen Wärme rein dreidimensional zu bestimmen, so schlägt dies fehl. Wie anhand von Röntgendiffraktogrammen im Kapitel 3.3 gezeigt werden konnte, ist die Struktur des keramischen MTO rein zweidimensional. Unter Berücksichtigung dessen kann man die Gitterschwingungen mit zwei (2D)- und dreidimensionalen (3D) Anteilen beschreiben. Für die Appro-

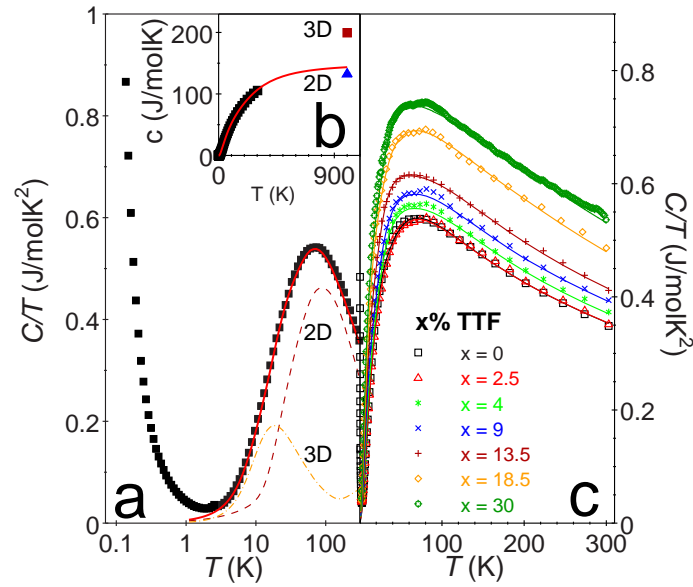


Abb. 3.11: (a) Spezifische Wärme C/T von keramischem MTO über den Logarithmus der Temperatur; die Phononen können durch 75 % 2D- und 25 % 3D-Anteile beschrieben werden; (b) die durchgezogene Linie stellt eine Extrapolation des Phononenanteils der spezifischen Wärme dar; bei 1000 K ist der Phononenanteil der spezifischen Wärme näher am 2D-Dulong-Petitschen Limit als am 3D-Limit; (c) Spezifische Wärme von keramischem MTO interkaliert mit TTF geteilt durch die Temperatur; die durchgezogenen Linien stellen den Phononenanteil dar.

ximation der auftretenden akustischen Phononen eines Festkörpers verwendet man Debye-Terme, während Einstein-Koeffizienten für die Anpassung der optischen Phononen verwendet wurden [101]. Entsprechend der 8 Atome in der Elementarzelle wurde die Anzahl der internen Freiheitsgrade festgehalten: jeweils 2 Freiheitsgrade pro Atom für die zweidimensionalen Phononen und 3 Freiheitsgrade pro Atom für die dreidimensionalen Phononen. Die Anpassung an die Daten ergibt, dass das Verhältnis der zweidimensionalen zu den dreidimensionalen Schwingungen 3:1 beträgt. Diese Phononenbeiträge sind in Abbildung 3.11 a) durch die gestrichelte (2D) und gepunktete (3D) Linie verdeutlicht. Die Debye-Temperaturen wurden hierbei zu $\Theta_D(2D) = 206$ K (2 Freiheitsgrade) und $\Theta_D(3D) = 66$ K (3 Freiheitsgrade) bestimmt. Die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen ist durch drei Einstein-Terme für die Zweidimensionalität mit dem Verhältnis der Freiheitsgrade von 2:6:6 und einem Einstein-Term (21 Freiheitsgrade) für die Dreidimensionalität parametrisiert worden. Vor allem die energiereichste Einstein-Mode bei $\Theta_E(3D) = 1150$ K lässt sich sehr

gut mit der CH_3 -Pendelschwingung von reinem MTO in Zusammenhang bringen, welche im IR-Spektrum bei 740 cm^{-1} zu erkennen ist [94]. In Figur 3.11 b) sind die durch die Debye- und Einstein-Terme bestimmten Gitterschwingungen bis 1000 K extrapoliert. Das in der Abbildung ersichtliche Dreieck stellt das Dulong-Petitsche Limit für eine rein zweidimensionale Struktur dar, das Quadrat verdeutlicht das Limit für eine rein dreidimensionale Struktur. Wie zu erkennen ist, erreicht der Fit der Phononenbeiträge bei hohen Temperaturen eher das Dulong-Petitsche Limit für die zweidimensionale Struktur als das Limit für die dreidimensionale Struktur.

Somit konnte gezeigt werden, dass keramisches MTO nicht nur eine zweidimensionale Struktur besitzt (siehe Kapitel 3.3), sondern auch hauptsächlich zweidimensionale Gitterschwingungen aufweist. Dies ist kompatibel mit dem angenommenen Strukturmodell, bei dem keramisches MTO aus $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten mit terminalen Methylgruppen besteht, die als Abstandshalter wirken und nur eine schwache Kopplung der einzelnen Schichten zulassen.

Stellvertretend für alle untersuchten interkalierten Spezies von keramischem MTO ist in Abbildung 3.11 c) die spezifische Wärme geteilt durch die Temperatur über der Temperatur der mit TTF interkalierten keramischen MTO Proben zu sehen. Die Linien stellen analog zu reinem keramischem MTO den Fit der Gitterschwingungen dar. Mit zunehmendem TTF-Interkalationsgrad nimmt der zweidimensionale Charakter der Phononen leicht zu. Bei der keramischen MTO-Probe interkaliert mit 30 % TTF besitzt der zweidimensionale Charakter einen Anteil von 80 %, die Dreidimensionalität ist nur noch zu 20 % vorhanden. Des Weiteren nehmen die Debye-Temperaturen mit zunehmendem Interkalationsgrad ab. Die letztgenannte Probe besitzt Debye-Temperaturen von $\Theta_D(2D) = 105\text{ K}$ und $\Theta_D(3D) = 50\text{ K}$. Weiterhin ist in der Abbildung 3.11 c) an den mit TTF-Gehalt linear ansteigenden Phononen-Fits sehr gut zu erkennen, dass TTF zwischen die Schichten von keramischem MTO eingebaut wird. Die Ergebnisse stehen im Einklang dazu, dass die Schichten des keramischen MTO durch die Interkalation leicht aufgeweitet werden.

Die spezifische Wärme der mit BEDT-TTF interkalierten keramischen MTO Proben zeigen dieselbe Tendenz wie die mit TTF interkalierten Proben. Z.B. zeigt die mit 25% BEDT-TTF interkalierte Probe auch ein Verhältnis von 4:1 in Bezug auf den

zweidimensionalen zu dreidimensionalen Charakter in den Gitterschwingungen. Die Debye-Temperaturen betragen $\Theta_D(2D) = 98 \text{ K}$ und $\Theta_D(3D) = 40 \text{ K}$, woraus man auf ein steiferes Gitter im Vergleich zum reinen keramischen MTO schließen kann.

Der elektronische Anteil in der spezifischen Wärme ist durch Abziehen des Gitterbeitrags bestimmt worden. Bei einer Extrapolation von $\Delta C/T$ für $T \rightarrow 0$ erhält man für die Sommerfeld-Konstante $\gamma \approx (13 \pm 2) \text{ mJ/molK}^2$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit typischen Werten für d -Band Metalle. Weiterhin ist das Wilson-Ratio R berechnet worden. Der Wert, $R = \pi^2 k_B^2 / (2\mu_0 \mu_B^2) \cdot \chi_P / \gamma \simeq 1$, gibt an, dass es sich bei keramischem MTO um ein nicht-magnetisches Metall handelt. Sowohl aus der Pauli-Suszeptibilität, also auch aus dem Sommerfeld-Koeffizienten wurde die elektronische Zustandsdichte $N(E_F)$ ermittelt. Man erhält $N(E_F) = 5.2 \text{ Zustände/eV} \cdot \text{Atom}$. Zur Charakterisierung der elektronischen Zustandsdichte wurden Bandstrukturechnungen, welche auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und der lokalen Dichte-Approximation (LDA) beruhen, durchgeführt. Dabei kam die Methode der Augmented Spherical Waves (ASW) zum Einsatz [102, 103]. Diese vorläufige Berechnung ergab eine elektronische Zustandsdichte von $N(E_F) \approx 1 \text{ Zustand/eV} \cdot \text{Atom}$. Das Leitungsband am Fermi-Niveau entsteht hauptsächlich durch die Wechselwirkung der $\text{Re}(5d)$ - mit den $\text{O}(2p)$ -Zuständen. Den höchsten Beitrag der $\text{Re}(5d)$ -Zustände erhält man dabei durch das demethylierte Re-Atom. Wie im Kapitel 3.1 erklärt, geben die demethylierten Re-Atome ein Elektron ins Leitungsband ab, wie durch die Bandstrukturechnungen gezeigt werden konnte.

Weiterhin ist anhand der Abbildung 3.11 a) zu sehen, dass in der spezifischen Wärme ein ungewöhnliches Verhalten bei tiefen Temperaturen auftritt. Um dies genauer zu untersuchen, wurde die spezifische Wärme in unterschiedlichen externen Magnetfeldern gemessen und in der Abbildung 3.12 nach Abzug der Gitterschwingungen und des elektronischen Beitrags gegenüber der Temperatur dargestellt. Das starke Ansteigen unterhalb von $T = 1 \text{ K}$ ist auf einen nuklearen Schottky-Effekt zurückzuführen. Dieser kommt durch die Wechselwirkung der Quadrupolmomente der Kerne ^{185}Re und ^{187}Re , die beide einen Kernspin von $S=5/2$ aufweisen, mit einem elektrischen Feldgradienten V_{zz} zustande. Die daraus resultierende Hyperfeinaufspaltung der Kernniveaus führt zum starken Anstieg der spezifischen Wärme bei tiefen Tem-

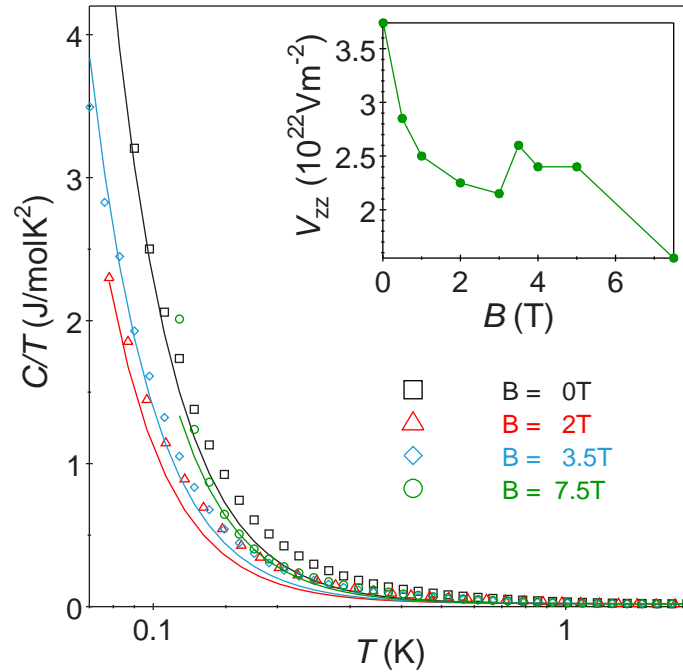


Abb. 3.12: Spezifische Wärme von keramischem MTO geteilt durch die Temperatur über dem Logarithmus der Temperatur in unterschiedlichen Magnetfeldern; der elektrische Feldgradient V_{zz} an den Re-Atomen über dem externen Magnetfeld B ist im Inset dargestellt.

peraturen. Der elektrische Feldgradient tritt bei nicht-kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen der Elektronen auf. In keramischem MTO zeigen die O-Re-O-Winkel keine 180° Winkel, wodurch am Rhenium-Atom auf der gegenüberliegenden Seite der Bindung zu einem Sauerstoffatom eine so genannte LICC (**L**igand **I**nduced **C**harge **C**oncentration [13, 104]) induziert wird, d.h. eine Ladungskonzentration, welche dem Ligand gegenüber liegt. Die Folge ist das Zustandekommen einer nicht-kugelsymmetrischen Ladungsverteilung am Rhenium-Atom.

Eine Anpassung an die Daten unter Berücksichtigung der Quadrupolmomente der Kerne ^{185}Re , ^{187}Re , ^{17}O und ^{13}C läßt eine sehr gute Beschreibung des nuklearen Schottky-Effekts zu, wie in der Abbildung 3.12 durch die dargestellten Linien verdeutlicht wird. Ausschlaggebend zur Beschreibung der Schottky-Anomalie in der spezifischen Wärme bei $B = 0\text{ T}$ sind die Quadrupolmomente des Re-Atoms. Die Quadrupolmomente der Kerne ^{17}O und ^{13}C sind dagegen vernachlässigbar klein. Wird ein externes Magnetfeld angelegt, spielt zusätzlich die Zeeman-Aufspaltung eine Rolle, die durch die Wechselwirkung des externen magnetischen Feldes mit den

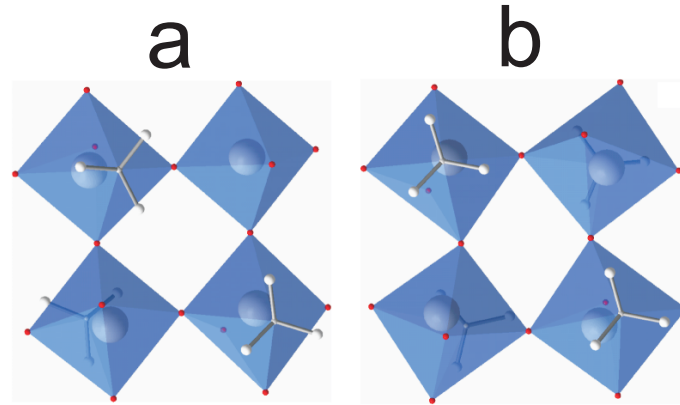


Abb. 3.13: Polyeder-Darstellung unterschiedlicher keramischer MTO Modelle; a) ein Re-Atom ist demethyliert; b) alle Re-Atome weisen kovalent gebundene Methylgruppen auf.

Kernspins zustande kommt. Dies führt vor allem durch die ^1H -Kerne in der Probe zu einem zusätzlichen Beitrag in der Kern-Schottky-Anomalie, welcher in den Linien durch die Datenpunkte, gemessen bei $B \neq 0$ T, berücksichtigt ist. Der durch diese Vorgehensweise bestimmte elektrische Feldgradient V_{zz} in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes ist im Inset der Abbildung 3.12 dargestellt. Bei $B = 0$ T beträgt dieser $V_{zz} = (3.7 \pm 0.8) \times 10^{22} \text{ Vm}^{-2}$. Der große Fehler kommt dadurch zustande, dass die Messdaten das Maximum der Kern-Schottky-Anomalie nicht zeigen, welches, durch den Fit bestimmt, bei einer Temperatur von 5.8 mK auftritt. Zum Vergleich wurde die spezifische Wärme des kubischen ReO_3 gemessen. Der hieraus bestimmte elektrische Feldgradient beträgt $V_{zz} \simeq 0.18 \times 10^{22} \text{ Vm}^{-2}$. Er ist um einen Faktor 20 kleiner als der Feldgradient von keramischem MTO. Hieraus läßt sich eindeutig schließen, dass keramisches MTO eine starke Anisotropie aufweist. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass V_{zz} mit zunehmendem Magnetfeld abnimmt und für $B = 7$ T Null wird (siehe Inset). Gleichzeitig nimmt die Zeeman-Aufspaltung bedingt durch die Wechselwirkung des Kernspins des ^1H -Kerns mit dem äußeren Magnetfeld zu. Das Abnehmen von V_{zz} weist auf eine Abnahme der elektronischen und strukturellen Anisotropie an den Re-Atomen hin.

DFT-Rechnungen mit Hilfe des Programms Gaussian03 [105] zeigen, dass die strukturelle Anisotropie durch Zugabe eines Elektrons verringert wird. Dazu wurden zwei unterschiedliche Modelle von keramischem MTO, die in Abb. 3.13 gezeigt wer-

den, geometrioptimiert. In der Abb. 3.13 a) sind in Polyederdarstellung vier Re-Einheiten dargestellt, von denen ein Re-Atom demethyliert ist. Dieses geht durch die Demethylierung vom Re^{VII} - in den Re^{VI} -Oxidationszustand über. Durch diese Reduktion des Re-Atoms wird formal erreicht, dem Leitungsband ein zusätzliches Elektron hinzuzufügen. Das in 3.13 b) abgebildete Modell, in dem kein Re-Atom demethyliert ist, zeigt deutlich erhöhte Anisotropie. Im Modell des demethylierten Re-Atoms wurde eine Populationsanalyse durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass das durch Methylgruppenverlust vorhandene zusätzliche Elektron nicht am demethylierten Re-Atom lokalisiert bleibt, sondern auf alle vier Re-Atome delokalisiert ist [13]. Die formale Reduktion des Re-Atoms ($\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{VI}}$) bewirkt somit eine Symmetrisierung der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen. Bei den in den Kapiteln 3.5 und 3.6 beschriebenen Magnetisierungsmessungen und ESR-Untersuchungen wurde festgestellt, dass durch die Interkalation in die Schichten des keramischen MTO durch die Elektronendonator eine teilweise Reduktion der Re-Atome und somit eine Erhöhung der lokalen $\text{Re}(d^1)$ -Momente erreicht wird. Des Weiteren ist im Kapitel 3.5 anhand der Abbildung 3.8 dargelegt worden, dass die lokalen magnetischen $\text{Re}(d^1)$ -Momente mit zunehmendem externen Magnetfeld linear zunehmen, so dass die Elektronen-Lokalisierung verstärkt wird. Untersuchungen zur spezifischen Wärme von keramischem MTO interkaliert mit TTF zeigen eine Abnahme der nuklearen Schottky-Anomalie mit zunehmendem Interkalationsgrad [21]. Die DFT-Rechnungen fungieren hier als Bindeglied zwischen Suszeptibilität und spezifischer Wärme und zeigen eine Symmetrisierung der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen bei Erhöhung der lokalen $\text{Re}(d^1)$ -Momente. Somit kann geschlossen werden, dass dieses Lokalisierungsverhalten in der spezifischen Wärme sichtbar ist: Aufgrund der Erhöhung der lokalen magnetischen Momente und der damit verbundenen Symmetrisierung der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen nimmt der elektrische Feldgradient V_{zz} mit Zunahme des externen magnetischen Feldes ab. Es kommt zu einer Lokalisierung von Elektronen an den Re-Atomen [22].

Im folgenden Kapitel, in dem die elektrischen Transporteigenschaften des keramischen MTO untersucht werden, wird gezeigt, dass die lokalen magnetischen $\text{Re}(d^1)$ -Momente auch einen erheblichen Einfluß auf das Widerstandsverhalten besitzen.

3.8 Widerstandsverhalten

3.8.1 Widerstand bei hohen Temperaturen

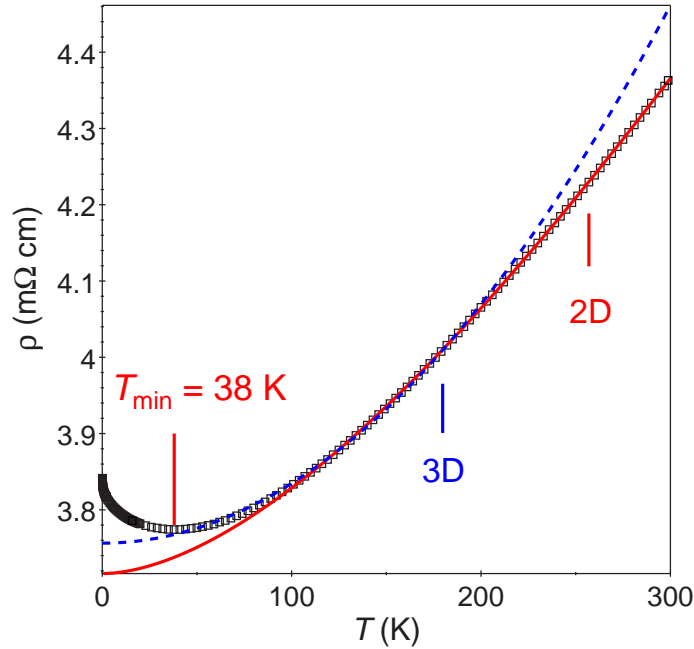


Abb. 3.14: Widerstandsverhalten von keramischem MTO über der Temperatur; das metallische Verhalten bei hohen Temperaturen ist mit einem 3D-Modell nach Formel 2.5 (gestrichelte Kurve) und einem 2D-Modell nach Formel 2.7 (durchgezogene Kurve) für Elektron-Elektron-Streuung parametrisiert.

Messungen des elektrischen Transports an keramischem MTO und seinen interkalieren Spezies wurden unterhalb von 300 K mit der Vier-Punkt-Kontakt Methode über vier Temperatur-Dekaden durchgeführt. Zu beachten ist, dass der spezifische Widerstand einen Fehler von bis zu 30 % beinhaltet, da die Proben eine unregelmäßige Geometrie aufweisen. In Abbildung 3.14 ist das Transportverhalten von keramischem MTO über den gesamten Temperaturbereich dargestellt. Bei hohen Temperaturen ist der Widerstand metallisch ($d\rho/dT > 0$) und nimmt somit mit abnehmender Temperatur ab, bis er unterhalb der Temperatur $T_{\min} = 38 \text{ K}$ wieder ansteigt. Um den dominanten Streumechanismus zu identifizieren, wurden die Daten mit dem Potenzgesetz nach Gleichung 2.5 gefittet, das in Kapitel 2.1 auf Seite 12 als Gesetz für die Beschreibung des Ladungstransports in dreidimensionalen Materialien bei dominanter Elektron-Elektron-Streuung eingeführt wurde. Dieses Potenzgesetz beinhaltet

die Elektron-Elektron-Streuamplitude A_{ee} , welche zu $A_{ee} = 7.9 \times 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$ bestimmt wurde. Weiterhin wurde ein Restwiderstand von $\rho_0 = 3.76 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ermittelt. Dieser Fit an die Daten ist in Abbildung 3.14 mit der gestrichelten Kurve dargestellt. Wie zu erkennen ist, weicht der Fit oberhalb von 200 K von den Daten ab. Der Wert von A_{ee} ist im Vergleich zu normalen Metallen um einen Faktor 10^6 zu hoch [34], ist aber vergleichbar mit Elektron-Elektron-Streuamplituden wie sie in Hochtemperatursupraleitern auftreten. Z.B. das System $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ zeigt eine Streuamplitude von $A_{ee} = 6.3 \times 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$ [40]. Wie im Kapitel 2.1 beschrieben ist, wird die starke Erhöhung von A_{ee} in diesem System auf die hohe Anisotropie zurückgeführt, die auch anhand von Transportmessungen im oberen kritischen Feld H_{c2} klar zu erkennen ist. Die starke Erhöhung von A_{ee} bei keramischem MTO liegt wahrscheinlich ebenso an der hohen Anisotropie. Da es sich bei diesem metallischen Polymer um ein rein zweidimensionales System handelt, wie in den Kapiteln 3.3 und 3.7 anhand der Struktur und den Gitterbeiträgen in der spezifischen Wärme gezeigt wurde, liegt es auf der Hand, dass auch der elektronische Transport rein zweidimensional ist. Wie im Kapitel 2.1 dargelegt wurde, ist die Relaxation $1/\tau_{ee}$ von Quasiteilchen eines 2D elektronischen Systems zu berücksichtigen, die proportional zu $T^2 \cdot \ln(1/T)$ ist [36] und sich somit die Temperaturabhängigkeit des Widerstands nach Formel 2.7 ausdrücken läßt [106]. Fittet man die Daten anhand dieser Formel wie es in Abbildung 3.14 mit der durchgezogenen Linie verdeutlicht ist, wird der Widerstand bis zu hohen Temperaturen durch dieses Gesetz sehr gut beschrieben. Der Widerstand von keramischem MTO bei hohen Temperaturen kann somit durch ein Fermi-Flüssigkeitsverhalten mit Elektron-Elektron-Streuung charakterisiert werden kann. Dabei wurde ein Restwiderstand von $\rho_0 = 3.75 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ und eine Fermi-Temperatur von $T_F \simeq 2300 \text{ K}$ ermittelt. Der relativ kleine Wert der Fermi-Temperatur kann auf die geringe Ladungsträgerkonzentration in keramischem MTO zurückgeführt werden, welche mit klassischen Hochtemperatursupraleitern wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [43] oder $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ [40] vergleichbar ist. Das nichtlineare Widerstandsverhalten bei hohen Temperaturen schließt einen signifikanten Anteil der Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Streumechanismus aus. Wäre diese Wechselwirkung dominant, würde man einen linearen Widerstandsverlauf oberhalb der

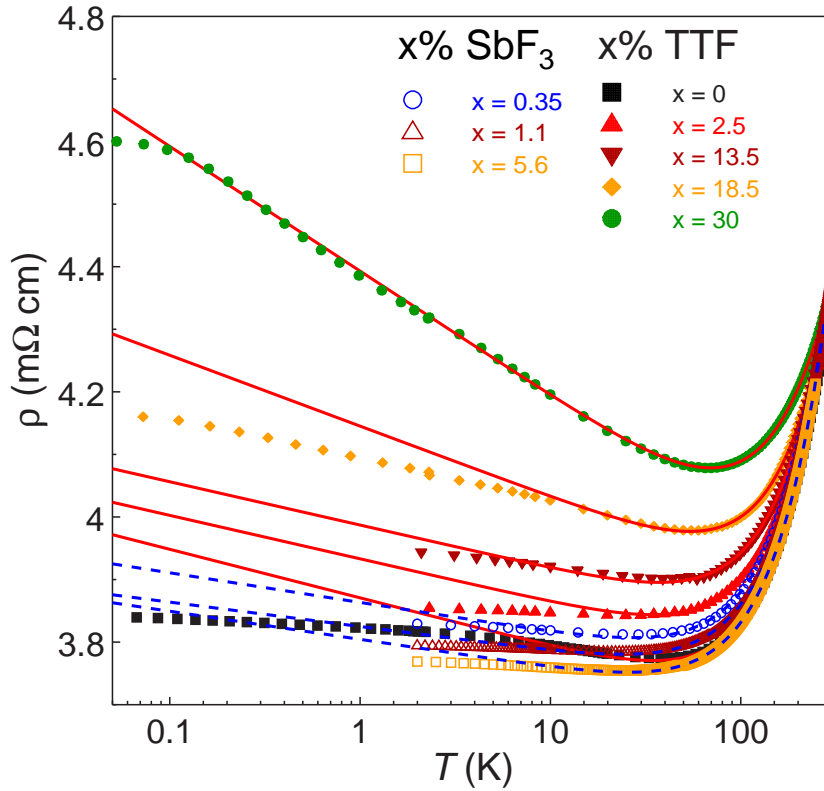


Abb. 3.15: Widerstandsverhalten von keramischem MTO interkaliert mit TTF und SbF_3 ; die Linien sind Anpassungskurven (gemäß Formel 3.4) an die Daten.

charakteristischen Temperatur $\Theta_D^* \approx 0.3 \Theta_D$, wie im Kapitel 2.1 durch die Bloch-Grüneisen Theorie beschrieben, erwarten. Keramisches MTO, wie in Kapitel 3.7 gezeigt, besitzt Debye-Temperaturen von $\Theta_D(2D) = 206 \text{ K}$ und $\Theta_D(3D) = 66 \text{ K}$ [21].

Die Temperaturabhängigkeit der Widerstände der mit TTF und SbF_3 interkalierten keramischen MTO Proben sind in Abbildung 3.15 zu sehen. Da die Proben unregelmäßig geformt sind und aus diesem Grund nur eine Abschätzung des spezifischen Widerstands möglich war, sind sie auf den Widerstandswert von reinem keramischem MTO bei 300 K normiert worden. Die durchgezogenen (keramisches MTO mit TTF) und gestrichelten (keramisches MTO mit SbF_3) Linien durch die Daten sind Fits, die zum einem, analog zu keramischem MTO, der Gleichung 2.7 gehorchen, und zum anderen eine Tieftemperatur-Korrektur beinhalten, auf die im nächsten Kapitel 3.8.2 eingegangen wird. In den vorausgegangenen Kapiteln wurde dargelegt, wie die Interkalationen der Elektronendonoren TTF und BEDT-TTF das

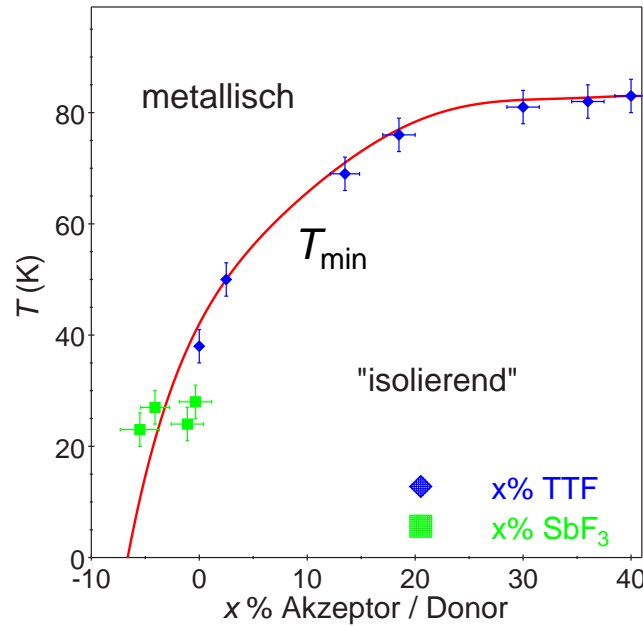


Abb. 3.16: Phasendiagramm von keramischem MTO interkaliert mit x % -TTF und -SbF₃; die Linie repräsentiert die Temperatur T_{\min} aus den Widerstandsdaten.

überraschende Ergebnis einer Elektronen-Lokalisierung zur Folge haben, anstatt einer Erhöhung der Elektronen im Leitungsband, wie es normalerweise zu erwarten wäre. Dieses ungewöhnliche Ergebnis ist auch beim temperaturabhängigen Widerstandsverhalten zu erkennen. Sowohl durch Interkalation mit Elektronendonoren als auch mit Elektronenakzeptoren kommt es zu keiner signifikanten Erhöhung des metallischen Verhaltens. Die Restwiderstände steigen mit Zunahme des TTF-Gehalts an, während sie bei der Interkalation mit SbF₃ annähernd konstant sind. Die Fits durch die Daten führen für alle interkalierten Proben zu einer Fermi-Temperatur von $T_F = (2500 \pm 500)$ K. Weiterhin bleibt, in Übereinstimmung mit den Pulverröntgendiffraktogrammen aus Kapitel 3.3, das zweidimensionale Verhalten des keramischen MTO durch die Interkalation erhalten. Auffällig ist, dass alle Widerstände einen Übergang vom metallischen ($d\rho/dT > 0$) zu einem isolierenden ($d\rho/dT < 0$) Verhalten bei T_{\min} zeigen. Trägt man die Werte von T_{\min} über den Interkalationsgrad auf, erhält man ein Phasendiagramm, das das metallische vom isolierenden Verhalten trennt. Dieses ist in Abbildung 3.16 zu sehen. Dabei sind die Donatoren auf der positiven Achse und die Akzeptoren auf der negativen Achse aufgetragen. Der Ak-

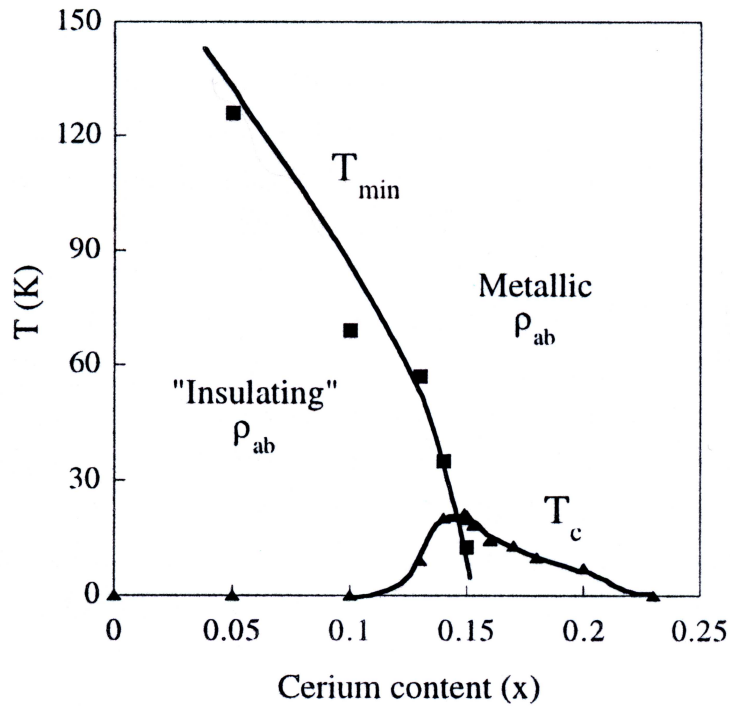


Abb. 3.17: Phasendiagramm von $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$; die Quadrate stellen die Werte T_{\min} der jeweiligen Widerstandsminima dar; Dreiecke repräsentieren die supraleitende Übergangstemperatur T_c in Abhängigkeit des Cer-Gehaltes [107].

zeptorcharakter von SbF_3 ist, wie schon im Kapitel 3.5 anhand der Suszeptibilität und Magnetisierung beschrieben, sehr schwach, so dass dieser kaum einen Einfluß auf den Minimalwert T_{\min} im Widerstand besitzt. Zu erkennen ist aber, dass mit Zunahme des Elektronendonors TTF T_{\min} stark ansteigt. Das hier dargestellte Phasendiagramm ist sehr ähnlich zu Phasendiagrammen von Hochtemperatursupraleitern [107, 108, 109], wie $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Stellvertretend für Hochtemperatursupraleiter, für die im Widerstandsverhalten beim Unterdrücken der Supraleitung ein Übergang vom metallischen zum isolierenden Verhalten gefunden wurde, ist für das mit Elektronen dotierte System $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ das Phasendiagramm in Abbildung 3.17 zu sehen. Dabei sind die Werte T_{\min} aus dem Widerstandsminimum, analog zu keramischem MTO, über der Cer-Konzentration aufgetragen. Vergleicht man Abbildung 3.16 mit Abbildung 3.17, so stellt man überraschende Ähnlichkeiten trotz der elektronischen Unterschiede der Systeme fest. Bringt man im System $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ durch Zugabe von Cer mehr Elektronen in das System sinkt das Wi-

derstandsminimum T_{\min} in Abhängigkeit von der Temperatur bis zum Einsetzen der Supraleitung. Bei keramischem MTO dagegen müssen Elektronen durch Akzeptoren aus dem System entfernt werden, so dass T_{\min} sinkt. Nahe liegend ist somit eine supraleitende Phase in keramischem MTO durch Zugabe von starken Akzeptoren. Keramisches MTO stellt folglich ein potentiellies Startmaterial für die Herstellung supraleitender metallorganischer Polymere dar.

3.8.2 Widerstand bei tiefen Temperaturen

Unterhalb der Temperatur T_{\min} , welche den minimalen Widerstandswert bei keramischem MTO und seinen interkalierten Spezies angibt, kann der temperaturabhängige Widerstand durch eine $\ln(1/T)$ -Abhängigkeit beschrieben werden. Dieses Verhalten beinhalten die Fits in der Abbildung 3.15, so dass der Widerstand folgendermaßen parametrisiert werden kann.

$$\rho(T) = \rho_0 + K \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \ln \left(\frac{T_F}{T} \right) + C \cdot \ln \left(\frac{T_{\min}}{T} \right) \quad (3.4)$$

Weiterhin ist in der Abbildung 3.15 zu erkennen, dass die Anpassungskurven bei einer bestimmten Temperatur, der Crossover-Temperatur T_{co} , von den Daten abweichen. Bei dieser Temperatur geht die $\ln(1/T)$ -Abhängigkeit des Widerstandes in ein \sqrt{T} -Verhalten über.

In Abbildung 3.18 ist der magnetfeldabhängige Widerstand bei $T = 2\text{ K}$ von keramischem MTO interkaliert mit TTF dargestellt. Zu sehen ist, dass sowohl reines keramisches MTO als auch seine interkalierten Spezies mit TTF einen positiven Magnetwiderstand aufweisen. Weiterhin nimmt dieser mit zunehmendem Interkalationsgrad zu. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass der Magnetwiderstand durch die lokalen Re-(d^1)-Momente zustande kommt.

Das $\ln(1/T)$ -Verhalten mit einem Übergang zu einem \sqrt{T} -Verhalten wird auch in den $\{\text{CuO}_2\}_\infty$ -Schichten der Hochtemperatursupraleiter beobachtet, welche mit Zn dotiert sind, z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ref. [110]) und $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (Ref. [111]). In diesen HTSL wurde wie bei keramischem MTO ein positiver Magnetwiderstand innerhalb des isolierenden Verhaltens gefunden.

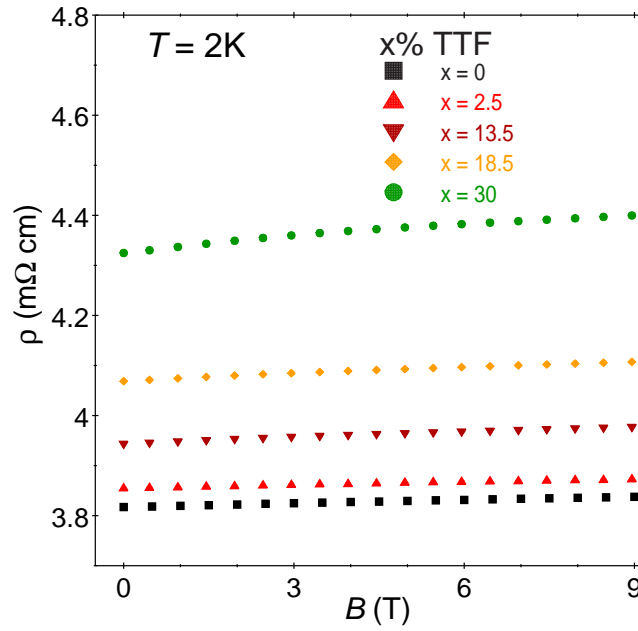


Abb. 3.18: Magnetwiderstand der mit TTF interkalierten keramischen MTO Proben.

In diesen Systemen fungieren die nicht-magnetischen Zn-Atome als Streuzentren innerhalb der antiferromagnetischen Spin-korrelierten $\{\text{CuO}_2\}_\infty$ -Schichten, wohingegen die Streuzentren in keramischem MTO die gegensätzliche Situation widerspiegeln: magnetische $\text{Re}(d^1)$ -Zentren befinden sich innerhalb der nicht-magnetischen $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten. Weiterhin wurde das logarithmische Widerstandsverhalten auch bei Hochtemperatursupraleitern entdeckt, welche mit Lithium (siehe Ref. [112]) dotiert sind, oder in solchen, welche Sauerstoff- und Kupfer-Fehlstellen aufweisen [113]. Darüber hinaus konnte die $\ln(1/T)$ -Abhängigkeit auch durch ein angelegtes Magnetfeld erreicht werden [108, 110, 114]. In Ref. [115] findet sich eine kurze Zusammenfassung vieler Kuprate, die dieses logarithmische Verhalten zeigen. Im Folgenden wird auf die wichtigsten Modelle eingegangen, die diese $\ln(1/T)$ -Abhängigkeit im Widerstand erklären könnten:

i) Meist wird auf die sogenannte schwache 2D-Lokalisierung im nicht-supraleitenden Fall der Hochtemperatursupraleiter geschlossen, wie z.B. beim $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ -System, in dem der Streumechanismus elastisch ist [113]. Hierbei tritt jedoch ein

negativer Magnetwiderstand auf. Aufgrund des positiven Magnetwiderstandes in keramischem MTO kann die schwache Lokalisierung als Ursache für das $\ln(1/T)$ -Verhalten ausgeschlossen werden.

ii) Da es sich bei keramischem MTO um ein nicht-magnetisches Gitter der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten mit teilweise magnetischen $\text{Re}^{\text{VI}}(d^1)$ -Zentren handelt, liegt zunächst die Vermutung nahe, dass es sich bei dem logarithmischen Anstieg im Widerstand zu tiefen Temperaturen um ein Kondo-Verhalten handelt. Dieses Kondo-Verhalten wurde in dem unterdotierten System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ durch Elektron-Irradiation erreicht [113]. Analog dazu wurde ein Kondo-Verhalten im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ durch nicht-magnetische Defekte wie 2.7% Zn [113] induziert. Der Kondo-Effekt wird durch ein angelegtes Magnetfeld unterdrückt, so dass dieses Szenario bei keramischem MTO und seinen interkalierten Spezies wiederum aufgrund des positiven Magnetwiderstandes ausgeschlossen werden kann.

iii) Varma hat für HTLS bestehend aus Bismut eine temperatur-veränderliche Streuzeit des Streumechanismus in einer grenzwertigen Fermi-Flüssigkeit ⁷ (engl.: marginal fermi liquid), mFL, als Ursache für das $\ln(1/T)$ -Verhalten vorgeschlagen [116]. Dieses Szenario kann jedoch auch durch den positiven Magnetwiderstand ausgeschlossen werden.

iv) Eine weitere mögliche Erklärung ist ein Zweikanalkondo-Effekt, der sowohl das logarithmische als auch das \sqrt{T} -Verhalten vorhersagt [117]. Dieser Zweikanalkondo-Effekt entspricht nicht dem Widerstandsverlauf der mit TTF interkalierten keramischen MTO Proben, da hierbei die Crossover-Temperatur reduziert wird (siehe Tabelle 3.2), und die Theorie des Zweikanalkondo-Effekts das Gegenteil vorhersagt. Bis jetzt gibt es keinen Konsens über den Streumechanismus in Kupraten innerhalb des isolierenden Verhaltens. Da keramisches MTO einen Aufbau zeigt, der den Kupraten sehr ähnlich ist, könnte es ein viel-versprechendes Modellsystem sein, um neue Aspekte in die Diskussion um den Streumechanismus in den Kupraten einzubringen.

⁷Die Fermi-Flüssigkeits-Theorie gilt nicht bei Metallen, die so unrein sind, dass die mittlere freie Weglänge nur im Bereich von Atomabständen liegt [34].

Im Folgenden wird ein alternativer Ansatz diskutiert, der sowohl das logarithmische Verhalten als auch das Wurzelverhalten im Widerstand erklären kann.

Eine logarithmische Abhängigkeit im Widerstand wird auch durch die sogenannte Altshuler-Aronov-Theorie vorausgesagt, bei der eine Kombination zwischen Unordnung und Wechselwirkung der Elektronen zum Tragen kommt [118]. Unter Unordnung ist dabei die nicht-regelmäßige Anordnung von lokalisierten Elektronen zu verstehen. Bei der Altshuler-Aronov-Theorie wird Folgendes berücksichtigt: a) eine Widerstandskorrektur aufgrund einer diffusen Ladungsträgerbewegung in zweidimensionalen Systemen; b) die Korrektur für die Leitfähigkeit aufgrund von zweidimensionalem quantenmechanischen Tunneln der Elektronen; c) die Korrektur im Widerstandsverhalten von Systemen, in denen der diffuse Ladungsträgertransport quasi-nulldimensional ist [119, 120, 121]. Die letzten beiden Korrekturen kommen in granularen Systemen zum Tragen.

Für keramisches MTO ist ein Vergleich der Theorie mit dem Experiment sehr schwer, da man kaum Informationen über die Granularität und somit über mögliche Wege des Ladungstransportes in den Proben hat. Das SEM-Bild aus Kapitel 3.2, in dem die Granularität dargestellt ist, verdeutlicht dies.

Im Folgenden wird im Detail die Möglichkeit a) einer Widerstandskorrektur im Rahmen des Altshuler-Aronov-Modells zusammen mit einem Crossover in der Abhängigkeit des Widerstandes diskutiert (Kooperation mit P. Schwab). In einem Ansatz wird angenommen, dass sich der Widerstand folgendermaßen darstellen läßt:

$$\rho(T) \approx \rho_0 + \alpha \rho_{||}(T) \quad (3.5)$$

Dabei sind in ρ_0 alle temperaturunabhängigen Anteile des Ladungstransportes außer dem zweidimensionalen Ladungstransport durch die $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten enthalten. Letzterer Ladungstransport wird durch $\rho_{||}(T)$ parametrisiert. Diese Annahme ist sinnvoll, da im zweidimensionalen Polymer keramisches MTO der Ladungsträgertransport hauptsächlich in den Schichten stattfindet. In einem granularen 2D-

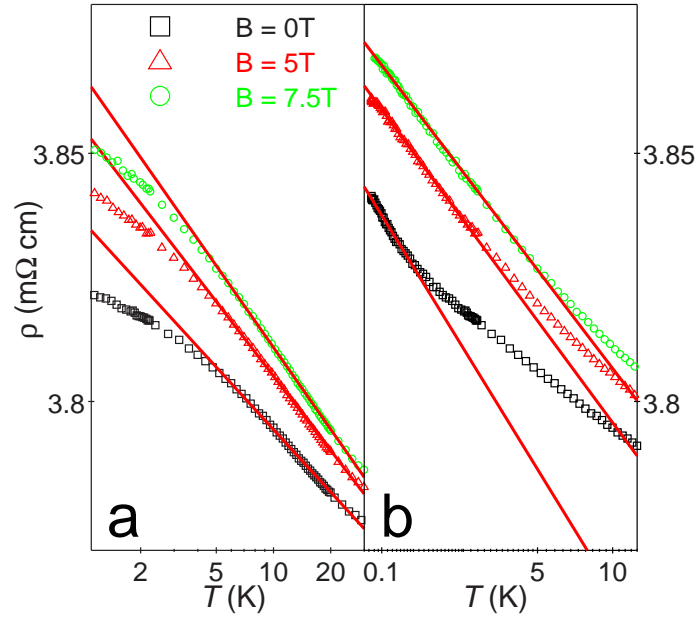


Abb. 3.19: (a) semi-logarithmische Auftragung des Widerstandes von keramischem MTO in unterschiedlichen Magnetfeldern; die Linien sind logarithmische Fits im Temperaturbereich zwischen $T = 5$ K und $T = 30$ K; (b) temperaturabhängiger Widerstand über \sqrt{T} ; die Linien sind Fits im Temperaturbereich zwischen $T = 0.05$ K und $T = 0.5$ K.

Schichtmaterial mit beliebigen Orientierungen der Körner ist der Widerstand größer als $\rho_{||}(T)$, aber in derselben Größenordnung. Dies beinhaltet der Parameter α , welcher größer als eins ist. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass dieser Parameter zwei beträgt. Im Folgenden wird eine quantitative Abschätzung des Widerstandes gegeben.

Das logarithmische Verhalten im Widerstand bei $B = 0$ T, $B = 5$ T und $B = 7.5$ T ist im Temperaturbereich zwischen 2 K und 30 K in Abbildung 3.19 a) durch eine semi-logarithmische Darstellung verdeutlicht. Der Fit durch die Daten bei $B = 0$ T gehorcht folgender Gleichung:

$$\rho(T) = [3.75 + 2 \times 10^{-2} \ln(T_{\min}/T)] \text{ m}\Omega \text{ cm} \quad (3.6)$$

In reinem keramischem MTO ist T_{\min} , die Temperatur, bei der der Widerstand den minimalen Wert annimmt, $T_{\min} = 38$ K. Das experimentell beobachtete Verhalten im Widerstand muss mit der theoretischen Abschätzung verglichen werden:

Die Einstein-Relation,

$$\sigma_{||} = e^2 D_{||} N(E_F) \quad (3.7)$$

verknüpft die Leitfähigkeit in den Ebenen $\sigma_{||}$ mit der Diffusionskonstanten parallel zu den $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen $D_{||}$ und der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ miteinander. Unter der Voraussetzung, dass die Widerstandskorrektur im Rahmen des Altshuler-Aronov-Modells $\delta\sigma_{||}(T)$ gegenüber $\sigma_{||}(T)$ klein ist, läßt sich Formel 3.5 mit Hilfe der Einstein-Relation umschreiben und man erhält:

$$\rho(T) \approx \rho_0 + \frac{\alpha}{e^2 D_{||} N(E_F) + \delta\sigma_{||}(T)} \quad (3.8)$$

Die elektronische Zustandsdichte am Fermi-Level $N(E_F)$ ist durch $N(E_F) = 5.2 \text{ Zustände/eV} \cdot \text{Atom} = 5.1 \times 10^{28} \text{ Zustände/eV} \cdot \text{m}^3$ gegeben, wie sie durch die Sommerfeld-Konstante aus der spezifischen Wärme ermittelt wurde. Für kleine Werte von $\delta\sigma_{||}(T)$ kann man Formel 3.8 entwickeln und erhält:

$$\rho(T) \approx \rho_0 + \alpha \rho_{||}(T_{\min}) - \frac{\alpha}{(e^2 D_{||} N(E_F))^2} \cdot \delta\sigma_{||}(T) \quad (3.9)$$

In zweidimensionalen Systemen ist die Altshuler-Aronov-Widerstandskorrektur gegeben durch [118]:

$$\delta\sigma_{||}(T) = -\frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \frac{1}{d} \ln(T_{\min}/T) \quad (3.10)$$

Hier wird der Abstand der $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten von $d = (7.4 \pm 0.4) \text{ \AA}$ eingesetzt⁸. Fügt man Formel 3.10 in Formel 3.9 ein und vergleicht dies mit dem experimentellen Wert aus Formel 3.6, so läßt sich die Schicht-Diffusionskonstante zu $D_{||} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (mit $\alpha = 1$ errechnet sie sich zu $D_{||} \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) bestimmen. Der Schicht-Widerstand ergibt sich somit zu $\rho_{||} \approx 0.25 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ [22]. D.h., dass ca. 6% des gesamten Widerstands durch Diffusion in den Schichten herrührt. Des Weiteren läßt sich aus der Diffusionskonstante die thermische Diffusionslänge zu $L_{||} =$

⁸Dieser Abstand zwischen den Schichten wurde anhand des mit Wasserstoff dotierten *poly*-MTO, $\{H_{0.5}[(\text{CH}_3)_{0.92}\text{ReO}_3]\}_\infty$, durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt [92].

$\sqrt{\hbar D_{\parallel}/k_B T} = 87 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von 5 K bestimmen. Die Diffusionslänge gibt an, welche mittlere Weglänge das Elektron zwischen zwei Streuprozessen zurücklegt. Da sie viel kleiner ist als die Ausdehnung der Körner in keramischem MTO (siehe Kapitel 3.2), kann davon ausgegangen werden, dass der Widerstand durch die Unordnung aufgrund der stochastisch verteilten lokalisierten Elektronen zustande kommt, wie es die Altshuler-Aronov-Theorie vorhersagt, und nicht durch die Korngrenzen bestimmt wird.

Unterhalb der Crossover-Temperatur von $T_{\text{co}} = 1.5 \text{ K}$ (graphisch ermittelt) bei reinem keramischem MTO wird die Diffusion dreidimensional und geht in das bereits beschriebene Wurzelverhalten über. Dies ist in Abbildung 3.19 b) durch Auftragung des Widerstands über der Wurzel der Temperatur zu erkennen. Die Diffusionskonstante senkrecht zu den $\{\text{ReO}_2\}_{\infty}$ -Schichten D_{\perp} ist mit der Crossover-Temperatur T_{co} über die Relation $k_B T_{\text{co}} \approx \hbar D_{\perp}/d^2$ miteinander verknüpft. Setzt man die graphisch bestimmte Crossover-Temperatur von $T_{\text{co}} = 1.5 \text{ K}$ in diese Formel ein, erhält man eine Diffusionskonstante senkrecht zu den Schichten von $D_{\perp} \approx 11 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, welche sehr viel kleiner ist, als die Diffusionskonstante parallel zu den Schichten.

Eine von der gerade aufgezeigten Näherung für D_{\perp} unabhängige Abschätzung erhält man durch die Steigung des Widerstandes im Bereich des Wurzelverhaltens. Die Altshuler-Aronov-Korrektur für eine anisotrope dreidimensionale Diffusion ist gegeben durch:

$$\delta\sigma_{\parallel}(T) = 0.915 \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \frac{2}{3} \frac{D_{\parallel}}{\bar{D}} \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{D}} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

Dabei wird eine durchschnittliche Diffusion von $\bar{D} = (D_{\parallel}^2 D_{\perp})^{1/3}$ (siehe Referenzen [118] und [122]) eingesetzt. Der experimentelle Wert der Steigung des Widerstandes im Bereich des Wurzelverhaltens ist $\delta\rho(T) = 2.2 \times 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}\sqrt{T/\text{K}}$, welcher zu einer Diffusion senkrecht zu den Schichten von $D_{\perp} = 2.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\alpha = 1$: $D_{\perp} = 0.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) führt, indem man Formel 3.9 benutzt.

Die unterschiedlichen Werte der Diffusion senkrecht zu den Schichten, abgeschätzt aus der Crossover-Temperatur und bestimmt aus der experimentellen Steigung werden $D_{\perp}(T_{\text{co}})$ bzw. $D_{\perp}(3\text{D})$ genannt und sind zusammen mit den vorher genannten Werten der Diffusion parallel zu den Schichten in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Wenn

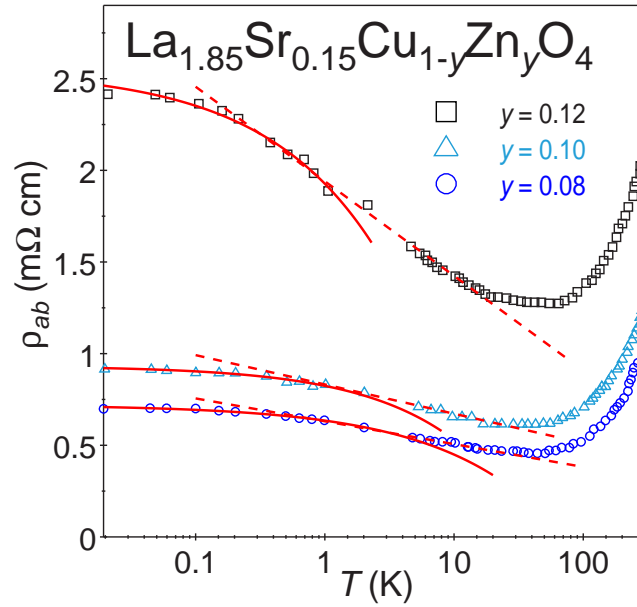


Abb. 3.20: Widerstandsverhalten von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$; die Linien sind Fits an die Daten analog zu keramischem MTO; die Daten sind aus Referenz [111].

man die grobe Näherung nach Formel 3.5 bedenkt, stimmen die Ergebnisse sehr gut überein.

Die Temperaturabhängigkeiten der Widerstände von keramischem MTO interkaliert mit TTF wurden auf dieselbe Weise wie reines keramisches MTO ausgewertet. Die Ergebnisse sind auch in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Während $\rho_{||}$ mit zunehmendem Interkalationsgrad ansteigt, nimmt die Diffusion parallel zu den Schichten $D_{||}$ ab. Dies ist in Übereinstimmung mit der Zunahme an magnetischen $\text{Re}^{\text{VI}}(d^1)$ Streuzentren. Weiterhin nimmt die Crossover-Temperatur T_{co} bei der Zunahme an Interkalation ab. Dies ist dadurch zu verstehen, dass die Schichtabstände durch die Interkalation mit TTF aufgeweitet werden. Anhand der Formel $k_{\text{B}}T_{\text{co}} \approx \hbar D_{\perp}/d^2$ wird die Abhängigkeit der Crossover-Temperatur vom Schichtabstand ersichtlich.

Im Folgenden wird die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von keramischem MTO mit derjenigen des mit Zn dotierten HTSL $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$ verglichen. Experimentelle Widerstandsdaten sind aus Referenz [111] extrahiert worden und in Abbildung 3.20 zu sehen. In keramischem MTO sind die magnetischen $\text{Re}^{\text{VI}}(d^1)$ Streuzentren in der nicht-magnetischen $\{\text{ReO}_2\}_{\infty}$ -Matrix für die Temperaturab-

	$x;y$ [%]	$D_{ }$ [10^{-4} m ² /s]	$\rho_{ }$ m Ω cm	$D_{\perp}(T_{co})$ [10^{-8} m ² /s]	$D_{\perp}(3D)$ [10^{-8} m ² /s]	$L_{ }(T = 5 \text{ K})$ [Å]	T_{co} [K]
keram. MTO		0.50	0.25	11	2.4	87	1.5
keram.	2.5	0.50 ⁹	0.25 ⁹			87 ⁹	
MTO	13.5	0.50 ⁹	0.25 ⁹			87 ⁹	
+ $x \cdot$	18.5	0.38	0.32			76	
TTF	30	0.24	0.51	1.5 ¹⁰		60	0.2
LSCO	0.08	11.9	0.45 ¹¹	23	3.4	426	1
+ $y \cdot$	0.10	10.52	0.61 ¹¹	20	3.5	400	0.9
Zn	0.12	5.9	1.27 ¹¹	4.6	1.0	300	0.2

Tab. 3.2: Schichtwiderstände und Diffusionskonstanten für keramisches MTO und $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$.

hängigkeit des Widerstandes unterhalb der Temperatur T_{\min} verantwortlich, während in La-Sr-Zn-Cu-O die Zn-Atome als nicht-magnetische Streuzentren in die $\{\text{CuO}_2\}_{\infty}$ -Matrix eingebettet sind. Trotz dieses Gegensatzes kann der Widerstand von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$ mit dem Altshuler-Aronov-Modell beschrieben werden. Wenn man dasselbe mikroskopische Bild wie bei keramischem MTO gebraucht, startet man mit dem Ansatz

$$\rho_{||}(T) = \rho_{||}(T_{\min}) - \alpha \rho_{||}(T_{\min})^2 \delta\sigma_{||}(T), \quad (3.12)$$

und nimmt die Korrektur für $\delta\sigma_{||}(T)$ aus Formel 3.10 zur Hilfe. Der Widerstand im logarithmischen Bereich kann mit den Werten von $\alpha = 2.85$, 2 und 1.45 für die drei Zn-Konzentrationen $y = 0.08$, 0.1 und 0.12 konsistent beschrieben werden. Der Abstand der $\{\text{CuO}_2\}_{\infty}$ -Ebenen ist hierbei $d = 13.2 \text{ Å}$ [123]. In Abbildung 3.20 ist zu sehen, dass der Widerstand unterhalb des logarithmischen Anstiegs analog zum Widerstand von keramischem MTO zu einem Wurzelverhalten wechselt. Die Autoren (Referenz [111]) erklären dieses Verhalten damit, damit das System teilweise supraleitend bleibt. Beschreibt man das Wurzelverhalten analog

⁹Innerhalb der Fehlertoleranz ist die Steigung des Widerstandes der logarithmischen Korrektur die gleiche wie für keramisches MTO.

¹⁰Für die Berechnung wurde der Abstand zwischen den $\{\text{ReO}_2\}_{\infty}$ -Schichten von keramischem MTO als ein oberes Limit angenommen.

¹¹Hier wurde $\rho_{||}$ mit $\rho_{||}(T_{\min})$ gleichgesetzt (vgl. mit Formel 3.12).

zu keramischem MTO als Crossover zwischen zweidimensionaler und dreidimensionaler Diffusion, benötigt man die elektronische Zustandsdichte, welche durch $N(E_F) \approx 0.36 \text{ Zustände/eV} \cdot \text{Atom} = 9.78 \times 10^{26} \text{ Zustände/eV} \cdot \text{m}^3$ (Referenz [124]) gegeben ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Für das Verhältnis D_{\perp}/D_{\parallel} , welches das Verhältnis zwischen der Leitfähigkeit senkrecht zu den Ebenen und parallel dazu angibt, erhält man die Größenordnung 10^{-4} . Dies ist ein sinnvolles Ergebnis für den dotierten anisotropen Hochtemperatursupraleiter $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$. Beim Vergleich mit keramischem MTO erkennt man nicht nur die überraschende Ähnlichkeit der Temperaturabhängigkeit der Widerstände beider Systeme, sondern auch die auffälligen Unterschiede in den thermischen Diffusionslängen. Durch Dotierung mit Zn wurde das supraleitende System LSCO in ein normal-leitendes System übergeführt. Erhöht man den Dotierungsgrad, wird die Diffusionslänge kleiner. Somit entfernt man sich immer weiter von der supraleitenden Phase des Systems. Könnte man die thermische Diffusionslänge in keramischem MTO durch Zugabe von starken Elektronen-Akzeptoren steigern, ist Supraleitung zu erwarten.

3.8.3 Diskussion

Trotz der unregelmäßigen Probengeometrien konnte an keramischem MTO und seinen interkalierten Spezies eine detaillierte Beschreibung des Transportverhaltens vorgenommen werden. Dies ist möglich, da die Unsicherheit bei der Bestimmung des Skalierungsfaktors für die Umrechnung des Widerstands in den spezifischen Widerstand dessen Temperaturabhängigkeit nicht beeinflusst.

Der Widerstand von keramischem MTO bei hohen Temperaturen wurde auf Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückgeführt, die bei zweidimensionalen Materialien, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, zu einem $T^2 \ln(1/T)$ -Verhalten im Widerstand führt. Die daraus ermittelte Streuamplitude von $A_{ee} = 7.9 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cmK}^{-2}$ ist um einen Faktor 10^6 höher als diejenigen einfacher Alkali- oder Erdalkalimetalle. Das im Kapitel 2.1 beschriebene System $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, das über die $\{\text{CuO}_2\}_{\infty}$ -Ebenen eine strukturelle Verwandtschaft zu keramischem MTO mit seinen $\{\text{ReO}_2\}_{\infty}$ -Ebenen besitzt, weist eine Streuamplitude in derselben Größenordnung auf [40]. Ein dominanter Term, der den Widerstand von keramischem MTO bei hohen Temperaturen be-

einflußt und durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung zustande kommt, kann, wie im Kapitel 3.8.1 beschrieben, ausgeschlossen werden. Hierbei wäre im Bereich der Debye-Temperatur eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur zu erwarten. Aufgrund der genannten Gründe ist davon auszugehen, dass der Widerstand bei hohen Temperaturen die Zweidimensionalität des keramischen MTO, wie schon anhand der Röntgendiffraktogramme und der spezifischen Wärmemessungen beobachtet, widerspiegelt.

Der Widerstand bei tiefen Temperaturen innerhalb des $\ln(1/T)$ -Verhaltens wurde mit dem Altshuler-Aronov-Modell, das die unregelmäßige Verteilung der lokalen magnetischen Momente und die damit verbundene Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt, beschrieben. Dabei ist der elektronische Transport innerhalb der Schichten von keramischem MTO theoretisch abgeschätzt und mit der experimentellen Steigung (über die semi-logarithmische Auftragung des Widerstandsverhaltens) gleichgesetzt worden. Der daraus abgeleitete Schichtwiderstand in keramischem MTO liegt bezüglich des Gesamtwiderstands in einer sinnvollen Größenordnung. Darüber hinaus nimmt er durch die Interkalation mit TTF, das weitere lokale magnetische Momente in das System induziert, zu. Dies ist in Übereinstimmung mit der Altshuler-Aronov-Theorie.

Weiterhin wurde das \sqrt{T} -Verhalten mit der Altshuler-Aronov-Theorie charakterisiert und darauf zurückgeführt, dass hierbei ein Crossover zwischen zwei- und dreidimensionalem Ladungstransport stattfindet. Das System $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ weist auch einen Crossover auf [40]. Dabei wurde eine Crossover-Temperatur von ca. 200 K beobachtet. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die thermische Energie $k_B T$ bei hohen Temperaturen größer ist, als das Überlapp-Integral senkrecht zu den Schichten. Tritt dieses Szenario auf, wird der Ladungstransport bei hohen Temperaturen zweidimensional. Bei reinem keramischem MTO tritt der Crossover bei $T_{\text{co}} = 1.5 \text{ K}$ auf. Ein Vergleich zwischen der theoretisch bestimmten Diffusionskonstanten und der aus der experimentellen Steigung ermittelten zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die \sqrt{T} -Abhängigkeit des Widerstandes ebenso wie das $\ln(1/T)$ -Verhalten mit der Altshuler-Aronov-Theorie beschrieben werden kann.

Das Transportverhalten des Systems $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$ lässt sich ebenfalls auf das Modell von Altshuler-Aronov zurückführen. Bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten parallel und senkrecht zu den Schichten erhält man sinnvolle Ergebnisse für den anisotropen HTSL. Durch einen Vergleich erkennt man, dass das keramische MTO eine außergewöhnliche Übereinstimmung mit dem Transportverhalten vieler HTSL im isolierenden Regime besitzt.

3.9 Zusammenfassung

Das inhärent leitfähige metallorganische Polymer keramisches MTO ist ein vielversprechendes System für ein Übergangsmetalloxid, welches physikalische Charakteristika von zweidimensionalen Materialien besitzt. Das zweidimensionale Verhalten von keramischem MTO wird durch das ungewöhnliche Pulverröntgendiffraktogramm aufgezeigt, welches auf ein zweidimensionales $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Netzwerk hinweist. Dem gemittelten Strukturmodell (Überstruktur) läßt sich eine zweidimensionale quadratische Elementarzelle mit der Zellkonstanten $a = 3.67(2) \text{ \AA}$ und der Raumgruppe $p4mm$ zuordnen. Die Asymmetrie in den Reflexprofilen unterstützt das postulierte zweidimensionale Strukturmodell. Die Zweidimensionalität kommt durch das Vorhandensein von Methylgruppen zustande, welche eine dreidimensionale chemische Vernetzung verhindern. Die Schichten sind also lediglich durch schwache $\text{Re-CH}_3 \cdots \text{CH}_3\text{-Re}$ Van der Waals-Konstrukte verbunden, beziehungsweise in Bereichen, in denen die Methylgruppen eliminiert wurden über zusätzliche Re-O-Re Brücken in c -Richtung vernetzt. Diese Vernetzung ist jedoch unregelmäßig und verhindert einen periodischen Aufbau von keramischem MTO in allen 3 Dimensionen. Dies wird durch die fast rein zweidimensionalen Gitterschwingungen in der spezifischen Wärme bestätigt. Des Weiteren kann der Widerstand bei hohen Temperaturen durch ein zweidimensionales Fermi-Flüssigkeits-Modell beschrieben werden. Unterhalb der charakteristischen Temperatur T_{\min} wechselt der Widerstand vom metallischen hin zu isolierendem Verhalten. Dieses isolierende Verhalten wird durch die Interkalation des Donormoleküls TTF verstärkt. Das resultierende Phasendiagramm des Widerstandsminimums T_{\min} gegenüber der Donor-/Akzeptorkonzentration ähnelt denen von Hochtemperatursupraleitern. Das isolierende Verhalten im Widerstand kommt durch die magnetischen $\text{Re}^{\text{VI}}(d^1)$ Streuzentren in der nicht-magnetischen $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Matrix zustande. Die Anzahl der Streuzentren wurden durch Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen bestimmt und durch ESR-Messungen bestätigt. Dieses Ergebnis ist sehr entscheidend um den positiven Magnetwiderstand innerhalb des isolierenden Verhaltens im Widerstand erklären zu können. Suszeptibilitäts- und ESR-Messungen an keramischen MTO Proben interkaliert mit TTF zeigen deutlich, dass

ein stärkerer Magnetwiderstand durch eine Lokalisierung der $\text{Re}^{\text{VI}}(d^1)$ -Momente zustande kommt. Dieses Ergebnis zeigt sich auch durch spezifische Wärme-Messungen abhängig vom externen Magnetfeld, bei denen die lokalen magnetischen Momente mit den Quadrupolmomenten ^{185}Re und ^{187}Re wechselwirken. Der elektrische Feldgradient V_{zz} , welcher durch die lokalen magnetischen Momente zustande kommt, nimmt mit zunehmendem Magnetfeld ab und deutet somit auf eine Reduktion der verzerrten Struktur von keramischem MTO hin. Dies wird durch DFT-Rechnungen unterstützt, welche eine Reduktion der verzerrten Struktur bei Hinzunahme von lokalen magnetischen Momenten aufzeigen.

Weiterhin konnte durch diese Arbeit ein umfassendes Verständnis für das Zustandekommen des $\ln(1/T)$ -Verhaltens im elektrischen Transportverhalten gewonnen werden. Aufgrund der Lokalisierung von magnetischen Momenten kann das Altshuler-Aronov-Modell angewendet werden, welches eine Kombination zwischen Unordnung und Wechselwirkung der Elektronen darstellt und auch das Crossover-Verhalten hin zu dreidimensionaler Diffusion beinhaltet. Sinnvolle Abschätzungen des Schichtwiderstandes von keramischem MTO und seiner interkalierten Spezies mit TTF ergeben eine Abnahme der Diffusion in den $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen bei gleichzeitiger Zunahme an lokalen magnetischen Momenten, welche als Streuzentren wirken. Bemerkenswert ist die Analogie zum Widerstandsverhalten von dotierten Hochtemperatursupraleitern wie $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$, die denselben Streumechanismus zeigen und weshalb auch in diesen Fällen das Altshuler-Aronov-Modell angewendet werden kann, obwohl hier die Elektronen an den nicht-magnetischen Zn-Atomen streuen. Dieses Ergebnis könnte die Diskussion über den Streumechanismus in dotierten Hochtemperatursupraleitern wieder anregen.

Aufgrund von mannigfachen Interkalationsmöglichkeiten ist keramisches MTO ein ausgezeichneter Kandidat, um funktionelle Hybridmaterialien mit maßgeschneiderten physikalischen und chemischen Eigenschaften herzustellen. Durch Interkalation von starken Elektronen-Akzeptoren könnte es erreicht werden, dass keramisches MTO supraleitend wird, wie es durch Vergleich der Phasendiagramme von keramischem MTO und dem HTSL $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ in Kapitel 3.8.1 gezeigt wurde.

4 Die Interkalationsverbindung $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)$

Neben dem zweidimensionalen metallorganischen Polymer keramisches MTO ist im Rahmen dieser Dissertation das ebenfalls zweidimensional aufgebaute Hybridmaterial $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)$ untersucht worden. Von besonderem Interesse ist hierbei, dass das halbleitende System SnSe_2 erst durch die Interkalation mit Cobaltocen (CoCp_2) supraleitend wird.

4.1 Einführung und Motivation

Seit der Entdeckung der Supraleitung in Übergangsmetall dichalkogeniden wurde intensiv an den hoch anisotropen physikalischen Eigenschaften dieser Materialien geforscht [125]. Aufgrund der zweidimensional aufgebauten Struktur eignen sich Dichalkogenide sehr gut zur Interkalation von Gastmolekülen und dadurch zur Modifikation der physikalischen Eigenschaften. Gamble zeigte, dass die Interkalation von organischen und metallorganischen Gastmolekülen zu einer Erhöhung der Anisotropie und zur Steigerung der supraleitenden Sprungtemperatur führt [27]. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass alle Übergangsmetall dichalkogenide, die aus Nb oder Ta bestehen, außer TaTe_2 , supraleitend sind [27].

Das Dichalkogenid SnSe_2 ist von Natur aus nicht supraleitend, sondern halbleitend. Die direkte Bandlücke wurde durch optische Absorptionsmessungen zu 1.62 eV bestimmt [126]. Spätere Untersuchungen ergaben eine Bandlücke von 1.97 eV [127]. SnSe_2 kann in unterschiedlichen Polytypen vorliegen, z.B. in der 2H- oder der 18R-Phase. In der früheren Arbeit [126] werden keine Aussagen darüber getroffen, in welcher Polytypie die untersuchten Kristalle vorlagen. Evans *et al.* [127] geben bei ihren Untersuchung die Zellkonstanten an, in der die 2H-Modifikation vorliegt.

Die Arbeitsgruppe von O'Hare entdeckte in den 90er Jahren, dass das halbleitende SnSe_2 trotz der relativ großen Bandlücke durch die Interkalation mit dem metallorganischen Donor-Molekül Cobaltocen Supraleitung bei $T_c = 6.1 \text{ K}$ aufwies [30].

4.1.1 Stand der Forschung

In den Untersuchungen von O'Hare *et al.* wurde anhand von Widerstandsmessungen an reinem SnS_2 eine Bandlücke von 0.45 eV bestimmt [29]. Der Widerstand von SnS_2 steigt mit abnehmender Temperatur an, d.h. über den gesamten Temperaturbereich ist halbleitendes Verhalten erkennbar. Wird Schwefel teilweise durch Selen substituiert, sinkt die Bandlücke kontinuierlich und erreicht einen Wert von 0.09 eV für $\text{SnS}_{0.7}\text{Se}_{1.3}$. SnSe_2 hat nach O'Hare *et al.* eine verschwindend geringe Bandlücke von 10^{-2} eV [29]. Dies steht im Widerspruch zu den Untersuchungen von Domingo *et al.* [126] und Evans *et al.* [127]. In den Studien von O'Hare *et al.* [29] nimmt der Widerstand von SnSe_2 mit abnehmender Temperatur bis ca. $T = 100 \text{ K}$ ab und steigt unterhalb wieder an [29]. Interkaliert man Cobaltocen in SnS_2 bleibt das entstandene Hybridmaterial halbleitend. Dasselbe gilt für die Interkalation in $\text{SnS}_{0.7}\text{Se}_{1.3}$. O'Hare *et al.* konnten zeigen, dass in der Substitutionsreihe $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ nur die durch die Interkalation entstandenen Hybridmaterialien mit hohem Selengehalt von $x = 1.85$ und $x = 2$ Supraleitung zeigen. Dabei wurde Cobaltocen mit Hilfe von Acetonitril über einen Zeitraum von 21 Tagen in das durch chemischen Transport hergestellte Schichtsystem interkaliert und so das Hybrid-Material $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.33}$ erhalten. Der Widerstand von $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.33}$ bei hohen Temperaturen weist auf metallischen Charakter hin. Bei $T \approx 100 \text{ K}$ zeigt die Widerstandsmessung ein lokales Maximum, das einer Ladungsdichtewelle zugeschrieben werden kann. Bei $T_c = 6.1 \text{ K}$ fällt der Widerstand von $2.5 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ auf Null. Im supraleitenden Temperaturbereich wurde eine Magnetisierungskurve abhängig vom Magnetfeld bestimmt und durch die auftretende Hysterese auf einen Supraleiter 2. Art geschlossen. Das untere kritische Feld bei $T = 4 \text{ K}$ wurde zu $B = 10 \text{ G}$ abgeschätzt [29] und die auftretende Supraleitung mit einem sogenannten „Impurity-band“-Modell erklärt. In SnSe_2 bilden die $5s^2$ -Elektronen des Sn das Valenzband aus, das nahe bei der Fermi-Energie

liegt. Durch den Elektronenübertrag der Cobaltocen-Moleküle („Impurity-band“) auf das SnSe_2 -Schichtsystem wird dieses Valenzband in der Energie angehoben, so dass das Leitungsband teilweise gefüllt wird. Die Folge ist metallisches Verhalten [29].

Weitere Untersuchungen von O’Hare *et al.* in einer späteren Arbeit ergaben für $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.3}$ ein $T_c = 8.3 \text{ K}$ [128] trotz des geringeren Interkalationsgrades im Vergleich zu den Ausgangsarbeiten (siehe [29, 30]). Hierbei bleibt im Unklaren, wie dieser höhere Wert für die supraleitende Übergangstemperatur zustande kommt. SnSe_2 kann in vielen verschiedenen Polytypen vorliegen, z.B. in der 18R- oder der 2H-Phase. In den Ref. [30, 128] von O’Hare *et al.* wird allerdings keine Aussage darüber getroffen, welche Polytypie die hergestellten Kristalle besitzen. Nur in einigen anderen Arbeiten legt sich O’Hare auf die 2H-Phase fest, erstmalig in Ref. [129]. Hierbei wird allerdings auch nur die Arbeit von Al-Alamy und Balchin [25] zitiert, die in der Einleitung die Raumgruppe angibt (vgl. mit Kapitel 4.4), in der die 18R-Phase ($R\bar{3}m$), aber nicht die 2H-Phase ($P\bar{3}m1$) des SnSe_2 kristallisiert. In dieser Dissertation wird nun erstmals dargelegt, dass die supraleitende Übergangstemperatur nicht nur vom Interkalationsgrad sondern auch von der Polytypie des Wirtsgitters abhängt.

Weiterhin sind von O’Hare *et al.* [128] durch Widerstandsmessungen an orientierten Kristallen von $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.3}$ die oberen kritischen Magnetfelder durch einen linearen Fit im Bereich zwischen $T = 2 \text{ K}$ und $T \approx 7 \text{ K}$ zu $B_{c2||}(0) \approx 1.6 \text{ T}$ und $B_{c2\perp}(0) \approx 0.9 \text{ T}$ abgeschätzt worden. Somit wurde auf einen relativ *isotropen* Supraleiter geschlossen. Schließlich sind die Ginzburg-Landau-Kohärenzlängen zu $\xi_{||}(0) = 210 \text{ Å}$ und $\xi_{\perp}(0) = 105 \text{ Å}$ abgeschätzt worden.

Wie im Kapitel 2.2.7 beschrieben wird, sind schichtartig aufgebaute Supraleiter höchst *anisotrope* Materialien. Ist die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge senkrecht zu den supraleitenden Schichten ξ_{\perp} kleiner als der Schichtabstand, zählt der vorliegende Schichtsupraleiter zu den quasi-2D-Supraleitern. Das Kapitel 4.9 beschäftigt sich mit dieser Fragestellung.

In keiner Veröffentlichung von O’Hare *et al.* wird eine temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung von $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.33}$ gezeigt. In dieser Dissertation wird dargelegt,

dass bei der Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften Besonderheiten auftreten: Sowohl der Abschirmeffekt als auch der Meissner-Ochsenfeld-Effekt weisen ungewöhnliches Verhalten auf. Im Kapitel 4.8 wird dies im Detail erläutert.

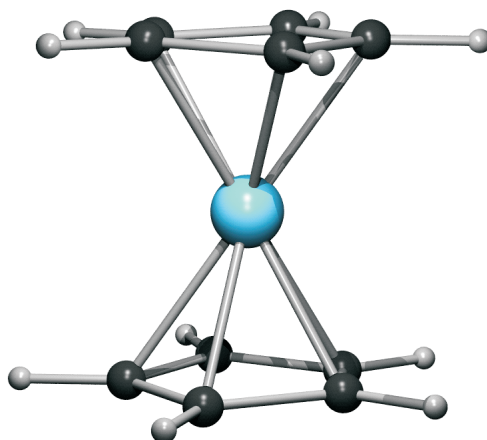


Abb. 4.1: Strukturmodell von Cobaltocen

4.2 Cobaltocen als Donor-Molekül

Das Molekül bis(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(II) (CoCp_2), $\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}$, Cobaltocen, ist ein Metallocen, das in der Festkörperchemie und -physik vielfach Verwendung findet, da es durch Interkalation in Schichtmaterialien häufig zur Supraleitung in diesen entstandenen Hybridmaterialien führt [130]. Die Ausbildung der Supraleitung bei SnSe_2 interkaliert mit Cobaltocen konnte durch O' Hare gezeigt werden [30].

Abbildung 4.1 zeigt die Struktur von Cobaltocen, in der das Cobalt im formalen Oxidationszustand +II vorliegt und von zwei Cyclopentadienylringen ($2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5^-$) koordiniert ist. Da das Cobalt-Atom die ungerade Anzahl von 7 d -Elektronen besitzt, ist es paramagnetisch. Es besitzt einen Spin von $S = 1/2$ und ein magnetisches Moment von $1.732 \mu_B$ bei hohen Temperaturen. Cobaltocen kann somit als Donor fungieren und sein ungepaartes Elektron an das Wirtsgitter SnSe_2 abgeben. Dabei wird das Molekül oxidiert, gibt also sein ungepaartes Elektron ab und liegt als diamagnetisches Kation Cobaltocenium vor. Untersuchungen zur Suszeptibilität des Moleküls lassen einen dynamischen, d.h. temperaturabhängigen, Jahn-Teller-Effekt vermuten [131].

4.3 Synthese und Elektronenmikroskopie

Wirtsgitter	interkalierte Probe	Polytypie	Summenformel	Interkalationsdauer
SA384	SA470	18R	$\text{SnSe}_{1.95} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.10}$	3 Wochen
SA418	SA471	18R	$\text{SnSe}_{1.98} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.10}$	3 Wochen
SA419	SA472	18R	$\text{SnSe}_{1.99} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.10}$	3 Wochen
SA419	SA555	18R	$\text{SnSe}_{1.96} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$	14 Wochen
SA493	SA814	18R	$\text{SnSe}_{1.94} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.169}$	3 Wochen
SA493	SA815	18R	$\text{SnSe}_{1.98} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$	13 Wochen
SA496	SA707	2H	$\text{SnSe}_{1.95} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.20}$	13 Wochen
SA496	SA725	2H	$\text{SnSe}_{2.14} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.258}$	17 Wochen
SA496	SA812	2H	$\text{SnSe}_{1.96} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$	3 Wochen
SA496	SA813	2H	$\text{SnSe}_{1.98} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.253}$	13 Wochen

Tab. 4.1: SnSe_2 -Wirtsgitter, interkalierte SnSe_2 -Systeme, Polytypie des Wirtsgitters, Interkalationsgrad an Cobaltocen und Interkalationsdauer

SnSe_2 -Kristalle wurden von Frau Dipl.-Chem. Sandra Altmannshofer mit einem chemischen Transportverfahren mit Hilfe von Iod als Transportmittel in einem Zeitraum über mehrere Monate gezüchtet. Dabei wurde mit einem Temperaturgradienten zwischen 550°C und 500°C gearbeitet. Anschließend sind die Kristalle mit Cobaltocen in Acetonitril bei 65°C 3-17 Wochen interkaliert worden [132]¹². Die interkalierten Kristalle sind mit Hilfe der ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)-Analyse auf ihren Sn-, Se- und Co-Gehalt hin untersucht worden¹³. Weiterhin sind bei einigen interkalierten Kristallen Elementaranalysen bezüglich des C,H-Gehalts durchgeführt worden, um das Ergebnis der ICP-OES-Analyse zu überprüfen und zu klären, ob Co in Form von CoCp_2 interkaliert wird. Unterstützt wird dies durch NMR-Studien, die in das Wirtsgitter eingebaute Cobaltocenium-Ionen zeigen, also Cobaltocen-Moleküle die ein Elektron an das Wirtsgitter übertragen haben. Die Tabelle 4.1 gibt Auskunft über die Polytypie der hergestellten Kristalle, die durch Röntgendiffraktion bestimmt wurde (siehe Kapitel

¹²Je länger der Interkalationszeitraum, desto mehr Cobaltocen beinhaltet das entstandene System $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$.

¹³Dabei zeigte es sich, dass die Interkalation in polykristallinen Proben (nicht in dieser Arbeit aufgeführt) homogener ist, da die Moleküle nicht durch große Bereiche des Wirtsgitters diffundieren müssen, wie im Falle eines Kristalls.

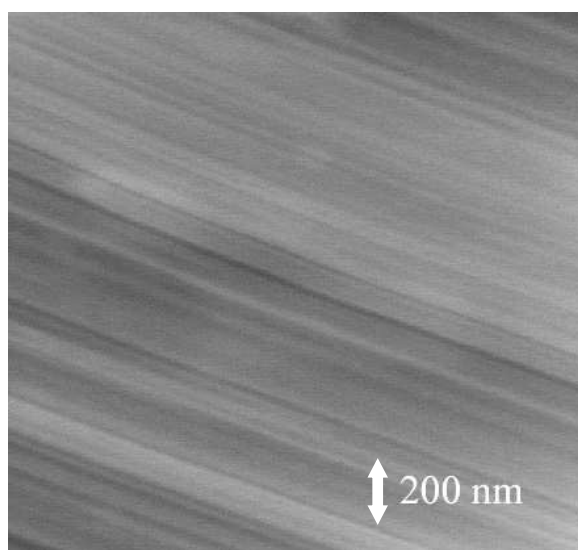


Abb. 4.2: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines SnSe₂-Kristalls; das Schichtwachstum ist klar zu erkennen.

4.4), und den Interkalationsgrad. Bei allen Proben mit Ausnahme der SA725 beträgt das Verhältnis von Sn zu Se im Rahmen des Fehlers der ICP-OES-Analyse zwei. Dieser Probe liegt dasselbe Wirtsgitter (SA496) wie den anderen interkalierten 2H-Systemen zugrunde. Somit kann man davon ausgehen, dass die ICP-OES-Analyse der Probe SA725 geringfügig fehlerhaft (7% Fehler) war. Da schließlich die physikalischen Untersuchungen (Widerstand, Suszeptibilität) keine andere Abhängigkeit des Verhältnisses von Sn zu Se gezeigt haben, wird im Folgenden die Summenformel $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ angenommen.

Die hergestellten Kristalle sind durch elektronenmikroskopische Aufnahmen charakterisiert worden (siehe Abbildung 4.2). Das Schichtwachstum von SnSe₂ ist klar zu erkennen.

4.4 Struktur

Durch Röntgendiffraktion kann man die unterschiedlichen Polytypen von SnSe₂ unterscheiden. Abbildung 4.3 zeigt einen Vergleich der 18R- und 2H-Polytypen anhand von Pulverröntgendiffraktogrammen. Diffraktogramm (i) ist aus der ICSD- (Inorganic Crystal Structure Database)-Datenbank [133] entnommen und stellt die 2H-Phase dar. Um das Diffraktogramm (ii) zu erstellen, wurde ein Kristall gemör-

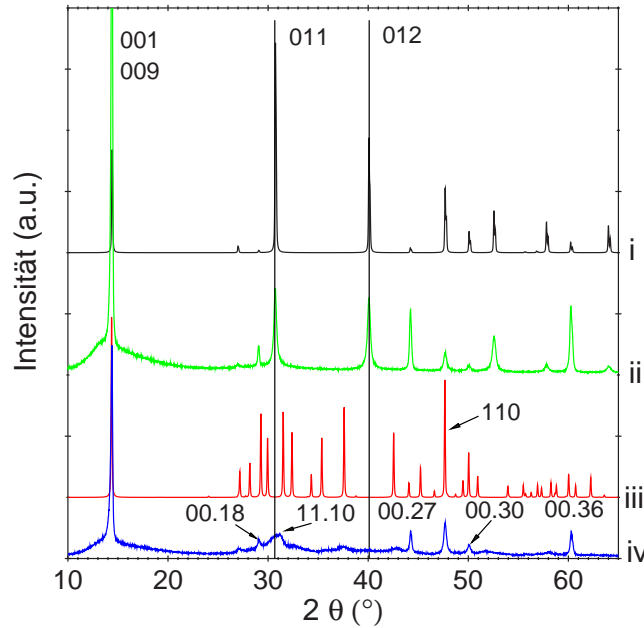


Abb. 4.3: Röntgendiffraktogramme von SnSe_2 ($\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung): (i) Diffraktogramm des 2H-Polytyps entnommen aus der ICSD-Datenbank; (ii) Diffraktogramm eines gemörsterten SnSe_2 -Kristalls, der in der 2H-Modifikation vorliegt; (iii) simuliertes Pulverdiffraktogramm aus einer Einkristallmessung, das die 18R-Struktur aufweist; (iv) Diffraktogramm eines gemörsterten SnSe_2 -Kristalls, das die 18R-Struktur aufweist; die markierten Reflexlagen 011 und 012 der 2H-Phase fehlen in den Diffraktogrammen der 18R-Phase und dienen der Unterscheidung zwischen der 2H- und 18R-Modifikation.

sert und anschließend ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Durch Vergleich mit den Reflexpositionen der 2H-Phase aus der Datenbank erkennt man Übereinstimmung. Das simulierte Pulverdiffraktogramm (iii) einer Einkristallmessung am IPDS II (STOE) [134], dem die 18R-Phase zugeordnet werden konnte, zeigt im abgebildeten 2θ -Bereich aufgrund der längeren c -Achse eine höhere Reflexdichte. Mörsert man einen Kristall, dessen Reflexe anhand einer Einkristall-Messung die 18R-Phase aufweisen, erhält man das Pulverdiffraktogramm (iv). Die markierten Reflexe 011 und 012 der 2H-Phase sind in den Diffraktogrammen der 18R-Phase nicht zu erkennen, so dass beide Polytypen auch anhand der Pulverdiffraktogramme trotz der Problematik der Vorzugsorientierung deutlich zu unterscheiden sind.

Weiterhin sind die hergestellten Kristalle durch Einkristalldiffraktometrie untersucht worden [132, 135], um die Problematik der Vorzugsorientierung (geringe Reflexin-

tensität für Reflexe, die nicht der $00l$ -Serie angehören) in den Pulverdiffraktogrammen zu überwinden). Mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers IPDS II von STOE [134] wurden für 18R-SnSe₂ bei RT die Zellkonstanten $a = b = 3.8130(11)$ Å, und $c = 55.26(2)$ Å, ermittelt. 18R-SnSe₂ liegt somit in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Int. Tables No 166) vor [132, 135]. Die linke Seite der Abbildung 4.4 zeigt eine Aufnahme des reziproken Raums entlang der l^* -Achse.

Das interkalierte System SnSe_{1.99}·(CoCp₂)_{0.10} wurde durch ein 4-Kreis-Diffraktometer von Huber bei $T = 6$ K untersucht. Dabei ergaben sich die Zellkonstanten zu $a = b = 3.81$ Å und $c = 71.6$ Å [132, 135]. Somit ist durch die Interkalation die c -Achse um 16.2 Å aufgeweitet worden. Dies ist in der rechten Seite der Abbildung 4.4 ersichtlich. Die dargestellten Reflexe entlang der reziproken l^* -Achse liegen im Vergleich zu den Reflexen des nicht-interkalierten Schichtsystems enger zusammen.

Die Einkristalldiffraktometrie mit Hilfe des IPDS II von STOE ergab für 2H-SnSe₂ bei RT Zellkonstanten von $a = b = 3.8096(8)$ Å und $c = 6.1342(15)$ Å. 2H-SnSe₂ liegt in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Int. Tables No 164) vor.

Berechnung der Dichte: Mit Hilfe der erhaltenen Zellkonstanten aus den Röntgendiffraktionsmessungen sowohl an Einkristallen als auch an gemörserten Kristallen der interkalierten SnSe₂-Kristalle und des aus der ICP-Analyse bestimmten Gehalts an Cobaltocen ist die Dichte aus der idealen Einheitszelle folgendermaßen bestimmt worden:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{9 \times (M_{\text{SnSe}_2} + x \times M_{\text{Cobaltocen}})}{a \times b \times c \times \sin 120^\circ} \quad (4.1)$$

Der Faktor 9 im Zähler wird mit berücksichtigt, falls das interkalierte SnSe₂-System die 18R-Phase als Polytypie aufweist. Diese zeichnet sich durch ein neunfach größeres Zellvolumen und einem entsprechend größeren Gehalt an Cobaltocen Molekülen ($Z = 9$) aus. M sind die Molmassen des Zinndiselenids bzw. des Cobaltocens, x der Interkalationsgrad. Die Dichteberechnung ist durchgeführt worden, um die gemessene Suszeptibilität der interkalierten Systeme auf die Volumen-Suszeptibilität $\chi_V(\text{SI})$ umzurechnen (siehe Kapitel 4.8).

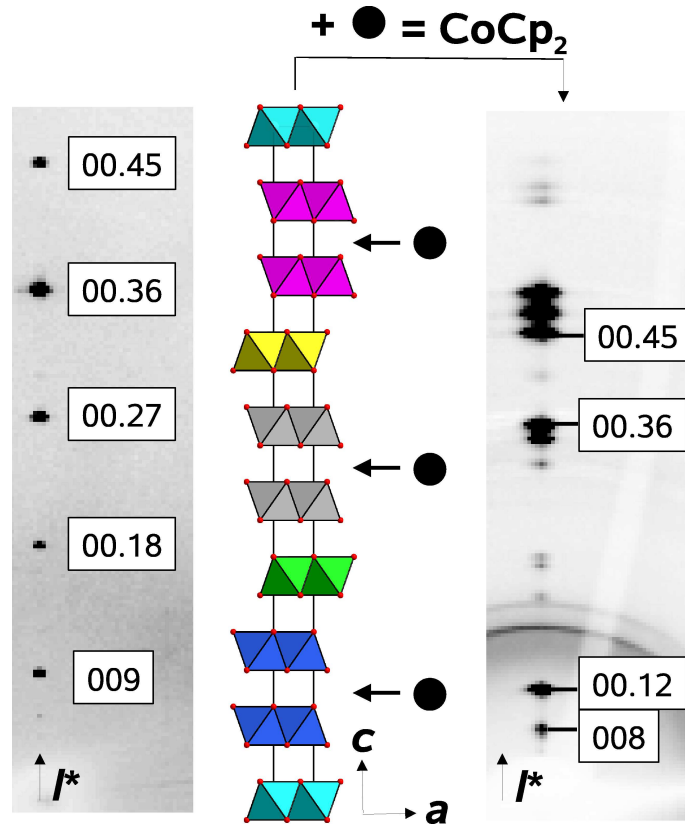


Abb. 4.4: linke Seite: Darstellung des reziproken Raumes entlang der l^* -Achse; die Reflexe des SnSe_2 -Einkristalls können der 18R-Phase zugeordnet werden; Mitte: Darstellung der 18R-Phase und Interkalation des Cobaltocen-Moleküls; rechte Seite: Darstellung des reziproken Raumes entlang der l^* -Achse nach der Interkalation.

4.5 Widerstand bei hohen Temperaturen

Messungen des elektrischen Transports an $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ wurden unterhalb von $T = 300 \text{ K}$ mit der Vier-Punkt-Kontakt-Methode teilweise über vier Temperaturdekaden durchgeführt. Daten unterhalb von $T = 1.8 \text{ K}$ sind in einem ^3He - ^4He -Entmischungskryostaten aufgenommen worden.

Da beim interkalierten Schichtsystem SnSe_2 anisotroper elektrischer Transport zu erwarten ist, wurden die Proben speziell kontaktiert. Abbildung 4.5 zeigt dieses besondere Verfahren. Die rechte Seite der Abbildung beschreibt die Messung des elektrischen Transports parallel zu den Schichten. Über viele Schichten ist Leitsilber angebracht worden, worauf die Stromzuleitungen kontaktiert wurden. Dies garantiert homogenen Stromfluss. Die Spannungskontakte sind auf der Oberfläche der

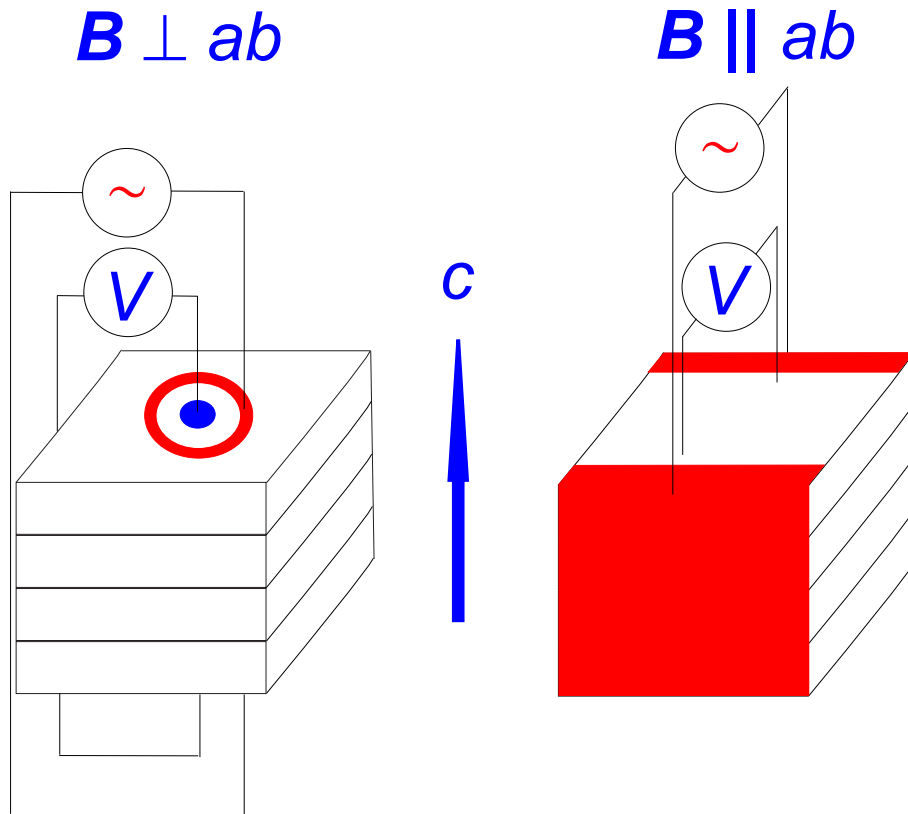


Abb. 4.5: Kontaktierung der interkalierten SnSe_2 -Proben; die rechte Seite beschreibt die Kontaktierung für die Messungen des elektrischen Transports parallel zu den Schichten, die linke Seite die für die Transportmessungen senkrecht zu den Schichten.

Probe plattenförmig angebracht. Das entscheidende dabei ist, dass das Magnetfeld sowohl parallel zu den Schichten als auch parallel zu den Stromkontakten angelegt wird, so dass es zu keiner Lorentz-Ablenkung der Elektronen kommt, die nur innerhalb der Ebenen fließen sollen. Die linke Seite der Abbildung 4.5 zeigt die Messung des Widerstandes senkrecht zu den Ebenen. Hierbei wurde ober- und unterhalb der Probe ein Ring mit Leitsilber aufgetragen und darauf die Stromzuleitungen kontaktiert. Mit höchster Präzision sind die Kontakte übereinander ausgerichtet worden, so dass der Strom nur senkrecht zu den Ebenen fließt. Innerhalb der Ringe liegen die Spannungskontakte.

Die Tabelle 4.2 gibt die spezifischen Widerstände innerhalb der Ebene ρ_{ab} der interkalierten 18R- bzw. 2H- SnSe_2 -Systeme bei Raumtemperatur wieder. Wie zu erkennen ist, sind die absoluten Werte der interkalierten 18R- SnSe_2 -Systeme im Rahmen

Systeme	ρ_{ab} (RT)
18R	[Ω cm]
$\text{SnSe}_{1.95} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.10}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$
$\text{SnSe}_{1.98} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.10}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$
$\text{SnSe}_{1.99} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.10}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$
$\text{SnSe}_{1.94} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.169}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{SnSe}_{1.96} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
$\text{SnSe}_{1.98} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$
<hr/>	
2H	
$\text{SnSe}_{1.96} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$
$\text{SnSe}_{1.95} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.20}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$
$\text{SnSe}_{1.98} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.253}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$
$\text{SnSe}_{2.14} \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.258}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4.2: Widerstände parallel zu den Ebenen der interkalierten 18R-(oben) und 2H-Systeme (unten) bei Raumtemperatur.

des Fehlers aufgrund der groben Abschätzung der jeweiligen Probengeometrie alle in der gleichen Größenordnung. Dasselbe gilt für die Werte der interkalierten 2H- SnSe_2 -Systeme. Beim Vergleich der 18R-Systeme mit den 2H-Systemen fällt auf, dass letztere bei Raumtemperatur einen durchschnittlich höheren Widerstand aufweisen. 18R- SnSe_2 kristallisiert in einer anderen Raumgruppe als 2H- SnSe_2 (siehe Kapitel 4.4). Die Folge der unterschiedlichen Stapelvarianten der SnSe_2 -Schichten ist eine unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit in beiden Systemen, die auch nach der Interkalation erhalten bleibt und dazu führt, dass die interkalierten 18R-Systeme eine bessere Leitfähigkeit aufweisen als die interkalierten 2H-Systeme. Hinweise auf unterschiedliche Leitfähigkeit erhält man auch durch Bandstrukturechnungen. Das 18R- SnSe_2 -System zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zum 2H- SnSe_2 -System [136].

18R-Systeme: Abbildung 4.6 zeigt die temperaturabhängigen Widerstände innerhalb der ab -Ebene der interkalierten 18R- SnSe_2 -Systeme. Zur besseren Veranschaulichung sind die Werte der Widerstände bei Raumtemperatur teilweise mit den angegebenen Faktoren skaliert worden¹⁴. Beim Betrachten der temperaturabhängigen Widerstände fällt auf, dass die Widerstände der 18R-Systeme mit niedrigem Interka-

¹⁴Die spezifischen Widerstände bei RT zeigt die Tabelle 4.2

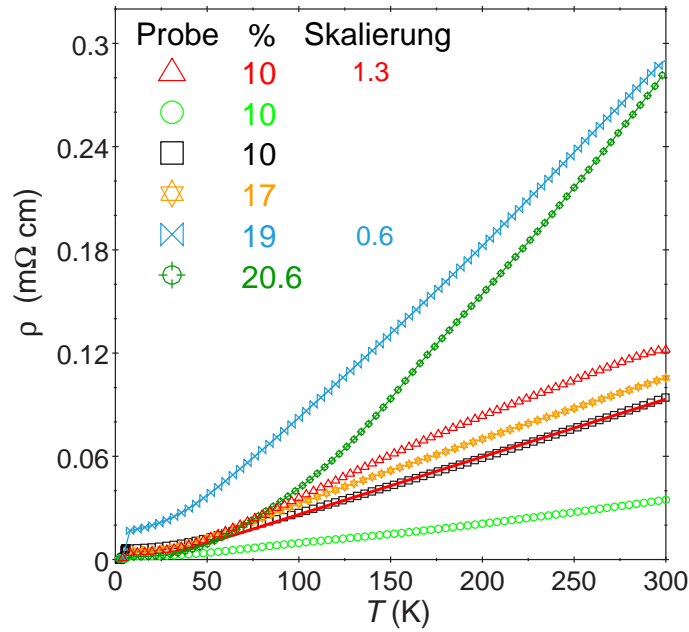


Abb. 4.6: Temperaturabhängige Widerstände innerhalb der *ab*-Ebene der 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_x-Systeme (% = Interkalationsgrad); die Werte bei RT sind teilweise wegen der besseren Übersicht mit den angegebenen Faktoren skaliert¹⁴.

lationsgrad, die bei Raumtemperatur Werte zwischen 0.04 mΩ cm und 0.12 mΩ cm aufweisen, eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur besitzen. Alle zeigen metallisches Verhalten, eine wenig ausgeprägte CDW¹⁵ im Temperaturbereich zwischen 200 K und 50 K und eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen (ca. 6 K) setzt die Supraleitung ein (vgl. mit Kapitel 4.6). Die Widerstände der 18R-Systeme mit hohem Interkalationsgrad weisen bei RT Werte von ca. 0.29 mΩ cm auf. Weiterhin besitzen sie eine hohe Temperaturabhängigkeit. Die hohen RT-Widerstände könnten eventuell mit der Kristallinität der Proben korreliert sein, die bei längeren Interkalationsperioden abnimmt.

In den Dichalkogeniden 2H-TaS₂ und 2H-NbS₂ führte ein höherer Interkalationsgrad mit unterschiedlichen organischen Molekülen oder Widerstandsmessungen unter angelegtem Druck zu einer Unterdrückung der Ladungsdichtewelle [137, 138]. Aus diesem Grund stellt sich die Frage, ob dieses Szenario auch bei den interkalierten 18R-SnSe₂-Systemen zu beobachten ist. Der Widerstand des mit 20.6% Cobaltocen

¹⁵Einer der temperaturabhängigen Widerstände (SA470) zeigt keine CDW. Dies wird durch die lineare Extrapolation durch die mit Quadraten dargestellten Messwerte belegt.

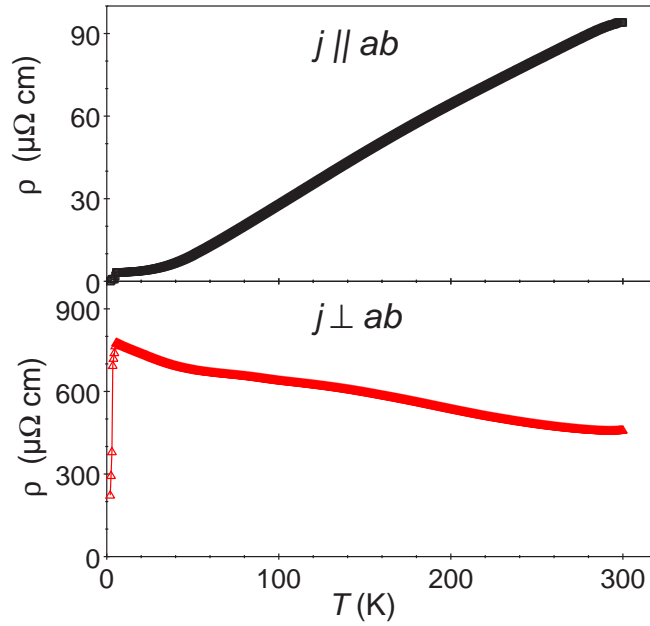


Abb. 4.7: Temperaturabhängige Widerstände innerhalb der ab -Ebene (oben) und senkrecht dazu (unten) von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472).

interkalierten 18R-Systeme zeigt, ebenso wie die Temperaturabhängigkeiten der Widerstände der niedrig-interkalierten 18R-Systeme, eine geringe CDW, während im Widerstandsverhalten des mit 19% interkalierten 18R-Systems keine CDW zu beobachten ist. Ein Zusammenhang zwischen einer weniger stark ausgeprägten Ladungsdichtewelle mit zunehmendem Interkalationsgrad ist somit bei den interkalierten 18R- SnSe_2 -Systemen nicht zu erkennen.

Anisotropie der 18R-Systeme im nicht-supraleitenden Zustand:

Wie bereits anfangs dieses Kapitels anhand der unterschiedlichen Kontaktierungen für die Messungen des elektrischen Transports parallel und senkrecht zu Schichten (siehe Abbildung 4.5) angedeutet wurde, erwartet man bei Schichtmaterialien hohe Anisotropie beim Vergleich des Widerstands in den Ebenen und senkrecht dazu. Diese Anisotropie im elektrischen Transport ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Stellvertretend für die elektrischen Transportmessungen der 18R- SnSe_2 -Proben, die mit $\leq 17\%$ Cobaltocen interkaliert sind, ist sowohl die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes innerhalb der ab -Ebene ρ_{\parallel} (oben) als auch diejenige senkrecht zu den

Ebenen ρ_{\perp} (unten) von 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.1} (SA472) zu sehen. Der Widerstand ρ_{\parallel} zeigt das bereits beschriebene metallische Verhalten ($d\rho/dT > 0$) mit einer schwach ausgebildeten CDW und ist annähernd linear¹⁶ in T . Im Vergleich dazu weist der Widerstand ρ_{\perp} isolierendes Verhalten ($d\rho/dT < 0$) und eine ebenfalls schwach ausgebildete Ladungsdichtewelle auf. Bei tiefen Temperaturen setzt die Supraleitung ein. Die Abhängigkeit des Widerstandes sowohl in ρ_{\parallel} als auch in ρ_{\perp} ist vergleichbar mit dem elektrischen Transportverhalten des anisotropen HTSL Bi₂Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu₂O₈ [139]. Die lineare Abhängigkeit in ρ_{\parallel} wurde darauf zurückgeführt, dass es sich hierbei um rein zweidimensionalen Ladungstransport handelt. Eine theoretische Arbeit beschreibt, dass das lineare Verhalten oberhalb einer charakteristischen Temperatur von $T^* = 2\hbar s p_F$ auftritt, wobei s die Schallgeschwindigkeit und p_F den Fermi-Impuls darstellt [140]. Diese charakteristische Temperatur kann weit unterhalb der Debye-Temperatur liegen, so dass im Transportverhalten ein großer Bereich mit linearer Abhängigkeit beobachtet wird. Das isolierende Verhalten in ρ_{\perp} wird mit dem Tunneln von Quasiteilchen erklärt, die zu einer T^{-1} -Abhängigkeit führen. Der temperaturabhängige Widerstand ρ_{\perp} von 18R-SnSe₂ interkaliert mit 10% Cobaltocen zeigt knapp oberhalb der supraleitenden Sprungtemperatur eine T^{-1} -Abhängigkeit.

Zur Bestimmung der Anisotropie von interkaliertem 18R-SnSe₂ bildet man den Quotienten aus den Werten der Widerstände ρ_{\perp} und ρ_{\parallel} bei Raumtemperatur und erhält $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \equiv \alpha_{NL} \approx 5$ (NL: Normalleitung). Vergleicht man die Werte knapp oberhalb der supraleitenden Sprungtemperatur von $T_c = 6$ K miteinander, erhält man für die Anisotropie einen Wert von $\alpha_{NL} \approx 250$. Der anisotrope Hochtemperatursupraleiter Bi₂Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu₂O₈ weist bei Raumtemperatur für ρ_{\parallel} einen Wert von etwa $100 \mu\Omega\text{cm}$ auf [139]. Der Widerstand senkrecht zu den Ebenen beträgt einige Ωcm . Bei T_c wird eine Anisotropie von $\cong 10^5$ erreicht [139], die sehr viel größer ist, als diejenige von interkaliertem 18R-SnSe₂. Setzt man die Werte für die Anisotropie des letzteren Systems in Bezug zu denen des verwandten Systems TaS₂(Pyridin)_(1/2), das bei tiefen Temperaturen eine Anisotropie von ca. 10^4 aufweist [141], erkennt man,

¹⁶Die Linearität ist gegeben, wenn der aufgrund der CDW zusätzlich auftretende Widerstand nicht berücksichtigt wird.

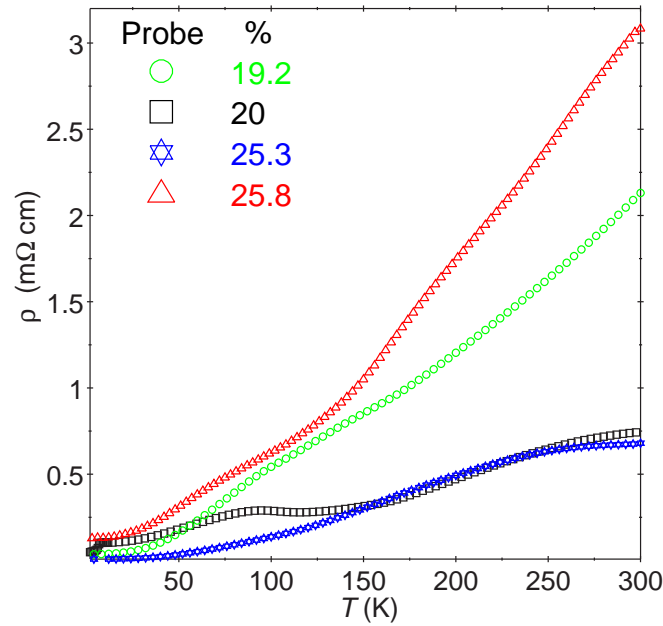


Abb. 4.8: Temperaturabhängige Widerstände innerhalb der ab -Ebene der $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ -Systeme (% = Interkalationsgrad).

dass $\text{TaS}_2(\text{Pyridin})_{(1/2)}$ eine um Faktor $\cong 40$ höhere Anisotropie besitzt. Somit liegen die Werte für die Anisotropie von interkaliertem 18R-SnSe_2 im Rahmen dieser Vergleichsstudie an einem supraleitenden Dichalkogenid.

Im Vergleich zu den Temperaturabhängigkeiten der Widerstände ρ_{\perp} der 18R-SnSe_2 -Systeme, die mit $\leq 17\%$ Cobaltocen interkaliert sind, weisen die Widerstände ρ_{\perp} der 18R-SnSe_2 -Proben, die mit 19% bzw. 20% Cobaltocen interkaliert sind, eine deutlich stärker ausgeprägte Ladungsdichtewelle auf. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es nicht zu einer Unterdrückung der CDW mit zunehmendem Interkalationsgrad kommt, wie in den verwandten Systemen 2H-TaS_2 und 2H-NbS_2 [137, 138].

2H-Systeme: Der temperaturabhängige elektrische Transport der interkalierten 2H-SnSe_2 -Systeme unterscheidet sich von dem bereits beschriebenen Transportverhalten der 18R-SnSe_2 -Systeme deutlich. Wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, zeigen alle Widerstände deutliche CDW's. Eine Abhängigkeit der Ladungsdichtewellen vom Interkalationsgrad ist nicht zu erkennen. Weiterhin besitzen die Proben höhere spezifische Widerstände als die 18R-SnSe_2 -Proben (vgl. mit Tabelle 4.2).

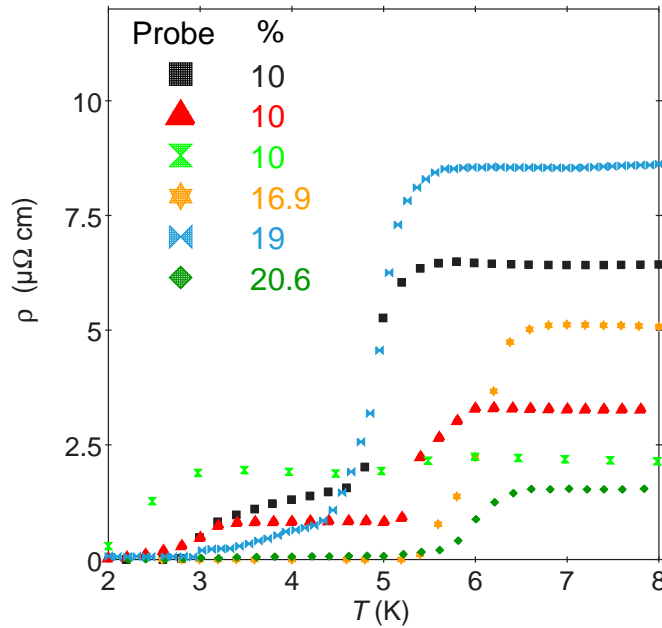


Abb. 4.9: Supraleitender Übergang im Widerstand der $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ -Systeme ($\%$ = Interkalationsgrad).

4.6 Widerstand bei tiefen Temperaturen

In Abbildung 4.9 ist der Widerstand der 18R-SnSe_2 -Proben interkaliert mit Cobaltocen in der Umgebung der supraleitenden Sprungtemperatur T_c dargestellt. Alle Proben sind bei $T = 2\text{ K}$ supraleitend. Weiterhin ist bei den Proben mit 10% Interkalationsgrad deutlich eine Stufe beim Übergang in die supraleitende Phase erkennbar. Bei $T_{c1} \cong 5.5\text{--}6.5\text{ K}$ fällt der Widerstand dieser Proben auf 50%-80% ab, aber erst bei $T_{c2} \cong 2.7\text{--}3.3\text{ K}$, einem zweiten supraleitenden Übergang ist kein Widerstand mehr erkennbar. In den nächsten Kapiteln dieser Arbeit wird deutlich, dass bei T_{c1} die Schichten supraleitend werden, während bei T_{c2} die Supraleitung senkrecht zu den Schichten einsetzt. T_{c2} ist im Widerstand der 18R-SnSe_2 -Proben mit hohem Interkalationsgrad kaum bzw. gar nicht zu erkennen. Dies könnte daran liegen, dass die Anisotropie, die die Stufe im Widerstand auf Grund der unterschiedlichen Sprungtemperaturen parallel und senkrecht zu Schichten entstehen lässt, mit zunehmendem Interkalationsgrad abnimmt (siehe Kapitel 4.7). Schließlich bleibt noch anzumerken, dass die Supraleitung bei T_{c1} mit zunehmendem Interkalationsgrad bei höheren Temperaturen einsetzt.

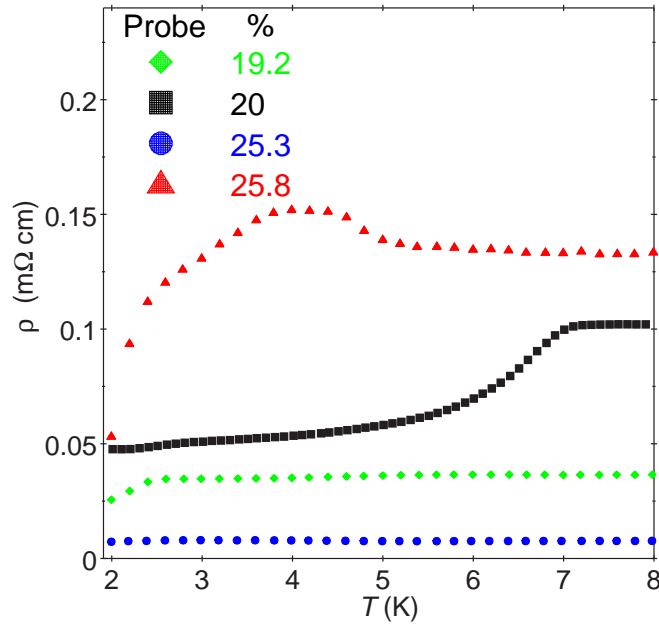


Abb. 4.10: Supraleitender Übergang im Widerstand der $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ -Systeme (% = Interkalationsgrad).

Abbildung 4.10 zeigt das Widerstandsverhalten der mit Cobaltocen interkalierten 2H-SnSe_2 -Proben in der Umgebung von T_c . Während die Widerstände der $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ -Systeme bei $T = 2\text{K}$ Null sind, die Proben also vollständig supraleitend werden, zeigen die Messungen des elektrischen Transports der interkalierten 2H-SnSe_2 -Systeme zwar ein Absinken des Widerstands, aber keine vollständig ausgeprägte Supraleitung. Die Widerstände der Proben mit dem höchsten Interkalationsgrad weisen etwas oberhalb von T_c (definiert durch den Abfall des Widerstands) einen Anstieg auf. Erst bei tieferen Temperaturen sinkt der Widerstand. 1958 zeigten Matthias *et al.* [142], dass geringfügige Verunreinigungen eines Supraleiters mit paramagnetischen Ionen eine Reduzierung oder völlige Unterdrückung von T_c zur Folge haben. Wie im Kapitel 4.10 verdeutlicht werden wird, zeigen die mit Cobaltocen interkalierten 2H-SnSe_2 -Proben lokale magnetische Momente. Die Folge ist das von Matthias *et al.* beschriebene Szenario [142].

Weiterhin wird der supraleitende Übergang in den interkalierten 2H-SnSe_2 -Proben bereits durch kleine Magnetfelder ($B = 0.02\text{ T}$) fast vollständig unterdrückt, so dass im folgenden Kapitel 4.7 „Anisotropie“ nur die oberen kritischen Magnetfelder der

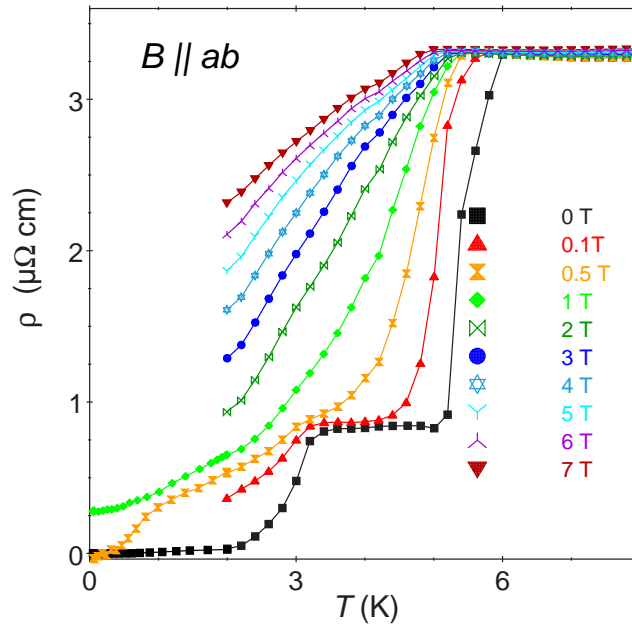


Abb. 4.11: Temperaturabhängiges Widerstandsverhalten parallel zur ab -Ebene von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472) in unterschiedlichen Magnetfeldern.

interkalierten 18R-SnSe_2 -Systeme ermittelt werden.

4.7 Anisotropieverhalten

Zur Bestimmung der Anisotropie im supraleitenden Zustand wurden Messungen des elektrischen Transports abhängig vom Magnetfeld durchgeführt. In der Abbildung 4.11 ist der spezifische Widerstand in der ab -Ebene von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472) in unterschiedlichen Magnetfeldern über der Temperatur aufgetragen. Bei $B = 0\text{ T}$ wird das System bei $T_{c1} = 6\text{ K}$ supraleitend, zeigt ein Plateau und einen zweiten supraleitenden Übergang bei $T_{c2} = 3.3\text{ K}$. Das Auftreten eines zweiten supraleitenden Übergangs ist sehr ungewöhnlich. Hierbei ist daran zu denken, dass das supraleitende System elementares Sn enthalten könnte, das eine Sprungtemperatur von $T_c = 3.7\text{ K}$ aufweist. Da jedoch der untere supraleitende Übergang bei $T_{c2} = 3.3\text{ K}$ auftritt, kann elementares Sn als Bestandteil des Systems ausgeschlossen werden. Weiterhin besitzt elementares Sn ein kritisches Feld von $B = 30.9\text{ mT}$, der untere supraleitende Übergang wird allerdings erst durch ein viel höheres Magnetfeld zwischen $B = 0.5\text{ T}$ und $B = 1\text{ T}$ unterdrückt (siehe Abbildung 4.11). Der untere

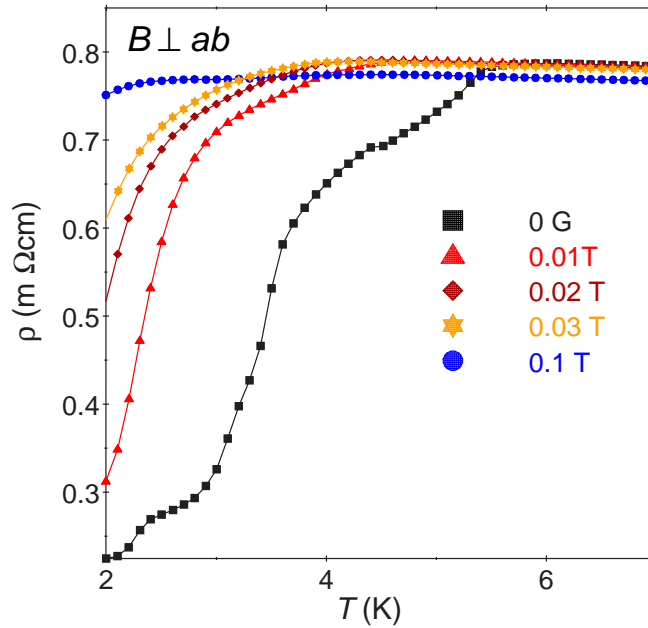


Abb. 4.12: Temperaturabhängiges Widerstandsverhalten senkrecht zur ab -Ebene von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472) in unterschiedlichen Magnetfeldern.

supraleitende Übergang bei T_{c2} kommt wahrscheinlich durch die hohe Anisotropie des Systems zustande. Wie im Kapitel 4.6 bereits angesprochen wurde, wird angenommen, dass bei T_{c2} die Schichten miteinander koppeln und somit die Supraleitung senkrecht zu den Schichten einsetzt. Um dies zu belegen, wurden analog zu den Transportmessungen parallel zu den Schichten Studien zum elektrischen Transport senkrecht zu den Ebenen durchgeführt, die in Abbildung 4.12 dargestellt sind. Der im Bild zu erkennende Widerstand von ca. $0.75 \text{ m}\Omega\text{cm}$ oberhalb von T_c zeigt, dass der elektrische Transport senkrecht zu den Ebenen schlechter ist als innerhalb der Ebenen (vgl. mit Abbildung 4.11). Das System besitzt die bereits angesprochene Anisotropie (siehe Kapitel 4.5) von 250. Weiterhin sieht man in der Abbildung 4.12, dass der Widerstand für $B = 0 \text{ T}$ einen oberen supraleitenden Übergang bei $T_{c1} = 5.5 \text{ K}$ zeigt, der wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass auch teilweise Stromtransport parallel zu den Ebenen stattfindet. Der Grund hierfür ist, dass es bei der Kontaktierung zur Messung des elektrischen Transports senkrecht zu den Schichten praktisch unmöglich ist, die Stromkontakte genau gegenüberliegend zu justieren (siehe Kapitel 4.5). Bei $T_{c2} = 4.5 \text{ K}$ ist der Hauptabfall im Widerstand zu

beobachten. Der 50%-Wert im Widerstand wird bei $T = 3.3 \text{ K}$ erreicht.

Der Wert für T_{c2} und der 50%-Wert ist konsistent mit der Annahme, dass die beiden supraleitenden Übergänge im Widerstand parallel zu den Ebenen (siehe Abbildung 4.11) daher zustande kommen, dass bei T_{c1} die Ebenen supraleitend werden und bei T_{c2} die Supraleitung senkrecht dazu einsetzt:

Erst wenn der Widerstand senkrecht zu den Ebenen deutlich verringert ist, die meisten Schichten also gekoppelt sind, kann der untere supraleitende Übergang in $\rho_{||}$ beobachtbar sein.

Weiterhin ist beim Vergleich der Abbildungen 4.11 ($\rho \parallel ab$) und 4.12 ($\rho \perp ab$) anhand der magnetfeldabhängigen Transportmessungen klar zu erkennen, dass die Supraleitung senkrecht zu den Ebenen bereits in kleinen Magnetfeldern stark unterdrückt wird. Dies stimmt damit überein, dass bei allen Schichtsupraleitern die Supraleitung innerhalb den Ebenen wesentlich stärker ausgeprägt ist als senkrecht dazu.

Zur Bestimmung der B - T -Phasendiagramme wurden aus den Transportmessungen parallel und senkrecht zu den Ebenen (siehe Abbildungen 4.11 und 4.12) die Werte entnommen, bei denen der Widerstand auf den halben Betrag abgenommen hat. Die so entstandenen Phasendiagramme des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472) für die Supraleitung innerhalb der Ebenen bzw. senkrecht dazu ist in Abbildung 4.13 bzw. im Inset der Abbildung zu sehen. Der flache Anstieg bei $T_{c1} = 6 \text{ K}$ weist auf eine starke Unterdrückung des oberen kritischen Feldes $B_{c2||}$ hin, wie es auch bei anderen Schichtsupraleitern zu sehen ist [143]. In diesen Systemen wird die Unterdrückung von $B_{c2||}$ und $B_{c2\perp}$ (siehe Inset) im Rahmen eines Crossovers in der Dimension erklärt.

Um die oberen kritischen Magnetfelder $B_{c2||}(0)$ und $B_{c2\perp}(0)$ bei $T = 0 \text{ K}$ zu bestimmen, erfolgte eine Anpassung der Daten im Rahmen der WHHM-Theorie (siehe Kapitel 2.2.8, Gleichung 2.29). Aufgrund der Unterdrückung des oberen kritischen Feldes nahe T_{c1} kann die WHHM-Theorie für das interkalierte SnSe_2 -System nur für tiefe Temperaturen und hohe Magnetfelder angewandt werden. Die Linien durch die Datenpunkte repräsentieren die Anpassung. Dabei wurde nach Gleichung 2.27 mit Hilfe der Parameter des Restwiderstandes $\rho_0 = 3.26 \mu\Omega \text{ cm}$ (vgl. mit Abbildung

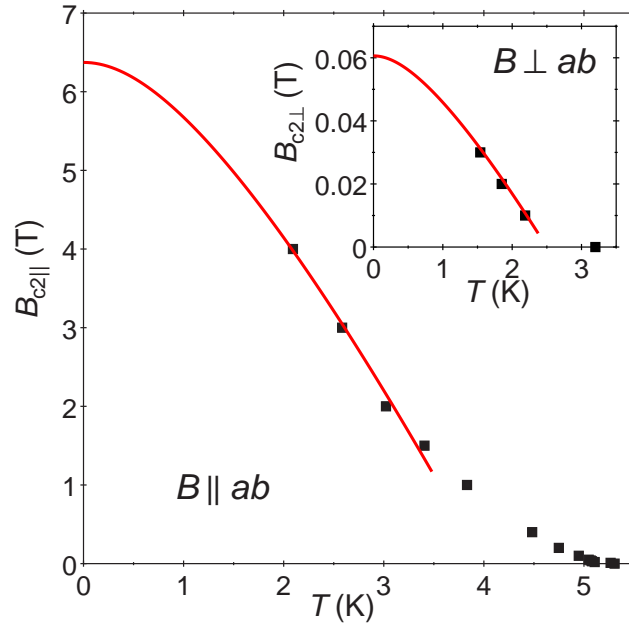


Abb. 4.13: B - T -Phasendiagramme für die Supraleitung parallel und senkrecht (Inset) zu den Schichten von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472); die Linien sind Anpassungen nach der WHHM-Theorie [68].

4.11) und des Sommerfeld-Koeffizienten $\gamma = 1.9 \text{ mJ/molK}^2$ aus der spezifischen Wärme (vgl. mit Kapitel 4.11) ein Maki-Parameter von 0.003 ermittelt. Weiterhin wurde der Spin-Flip-Parameter λ_{so} für die Anpassung auf Null gesetzt, da keine schweren Elemente im betrachteten supraleitenden System vorkommen [144].

Das so ermittelte obere kritische Magnetfeld parallel zu den Ebenen $B_{c2||}(0)$ beträgt 6.4 T. Anhand von Clogston *et al.* [67] läßt sich für dieses obere kritische Magnetfeld ein oberer Grenzwert angeben. Eine Berechnung ist mit Gleichung 2.26 möglich. Setzt man die supraleitende Sprungtemperatur $T_c = 6 \text{ K}$ ein, so erhält man das obere kritische Magnetfeld nach Clogston von $B_{p0} \approx 11 \text{ T}$. Somit ist das durch die Anpassung im Rahmen der WHHM-Theorie ermittelte obere kritische Magnetfeld parallel zu den Ebenen $B_{c2||}(0)$ von 6.4 T als nicht zu hoch anzusehen.

Analog zur Bestimmung des oberen kritischen Feldes parallel zu den Ebenen wurde das obere kritische Feld senkrecht zu den Ebenen $B_{c2\perp}(0)$ bestimmt. Ein Fit mit der WHHM-Theorie ergibt $B_{c2\perp}(0) = 0.064 \text{ T}$ (siehe Inset der Abbildung 4.13).

Die Anisotropie α_{SL} (SL: Supraleitung) im supraleitenden Zustand eines Systems ist über das Verhältnis aus $B_{c2||}(0)$ zu $B_{c2\perp}(0)$ definiert:

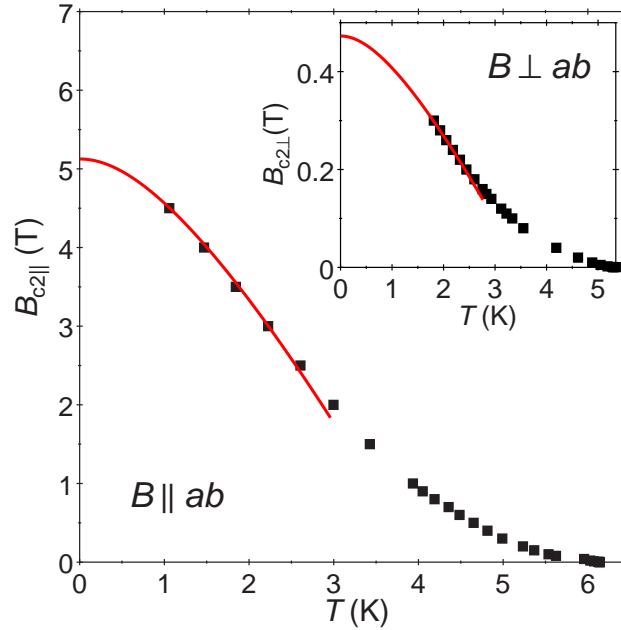


Abb. 4.14: B - T -Phasendiagramme für die Supraleitung parallel und senkrecht (Inset) zu den Schichten von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.17}$; die Linien sind Anpassungen nach der WHHM-Theorie [68].

$$\alpha_{\text{SL}} = \frac{B_{c2||}(0)}{B_{c2\perp}(0)} \quad (4.2)$$

Für das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472) erhält man somit eine Anisotropie von $\alpha_{\text{SL}} = 100$ bei $T = 0$ K. Ermittelt man die auf dieselbe Weise die Anisotropie bei $T = 3$ K ergibt sich für α_{SL} ein Wert von ≥ 500 . Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass die Supraleitung bei dieser Temperatur hauptsächlich innerhalb der Ebenen auftritt. Weiterhin lässt sich dadurch der flache Anstieg im B - T -Phasendiagramm (siehe Abbildung 4.13) nahe T_{c1} erklären. Wie bei anderen Schichtsupraleitern [143] kommt es nahe T_c zu einem Crossover in den Dimensionen: Bei T_{c1} werden die Schichten supraleitend, bei T_{c2} setzt die Supraleitung senkrecht dazu ein.

Wie exemplarisch für das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472) gezeigt, wurden elektrische Transportmessungen für das System 18R-SnSe_2 interkaliert mit 17% Cobaltocen durchgeführt und die Datenpunkte für die resultierenden B - T -Phasendiagramme extrapoliert. Diese sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Die oberen kritischen Felder, die wiederum mit Hilfe der WHHM-Theorie bestimmt wurden, er-

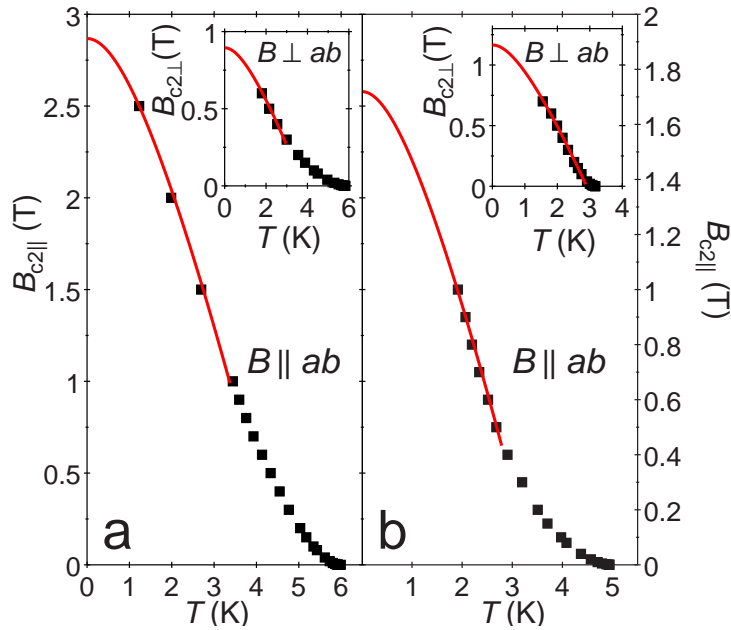


Abb. 4.15: B - T -Phasendiagramme für die Supraleitung parallel und senkrecht (Inset) zu den Schichten von (a) $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$ und (b) $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$; die Linien sind Anpassungen nach der WHHM-Theorie [68].

geben sich zu $B_{c2||}(0) = 5.1 \text{ T}$ und $B_{c2\perp}(0) = 0.67 \text{ T}$. Die daraus resultierende Anisotropie bei $T = 0 \text{ K}$ errechnet sich zu $\alpha_{\text{SL}} \approx 8$. Bei $T = 3 \text{ K}$ ergibt sich für α_{SL} ein Wert von ≈ 23 . Durch die Interkalation mit 7% mehr Cobaltocen im Vergleich zu $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472) ergibt sich somit eine drastische Abnahme in der Anisotropie. Weiterhin kann man durch den Wert von $\alpha_{\text{SL}} \approx 23$ bei $T = 3 \text{ K}$ aussagen, dass die Schichten bei dieser Temperatur besser gekoppelt sind als beim System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (SA472).

Interkaliert man 20.6 % Cobaltocen in das 18R-SnSe_2 -Schichtsystem, führt elektrische Transportmessungen durch und extrapoliert die Daten, erhält man das Phasendiagramm der Abbildung 4.15 a). Die Anpassungen der Daten nach der WHHM-Theorie ergeben die oberen kritischen Magnetfelder von $B_{c2||}(0) = 2.9 \text{ T}$ und $B_{c2\perp}(0) = 0.9 \text{ T}$. Ein Anisotropiefaktor von $\alpha_{\text{SL}} \approx 3$ bei $T = 0 \text{ K}$ ist die Folge. Eine Berechnung der Anisotropie bei $T = 3 \text{ K}$ ergibt einen Wert von 4. Das System ist somit im Vergleich zu $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.169}$ noch isotroper geworden.

System	$B_{c2 }(0)$ [T]	$B_{c2\perp}(0)$ [T]	α_{SL} [$T = 0$ K]	α_{SL} [$T = 3$ K]
18R-SnSe ₂ ·(CoCp ₂) _{0.1} (SA472)	6.4	0.064	100	≥ 500
18R-SnSe ₂ ·(CoCp ₂) _{0.169}	5.1	0.67	≈ 8	≈ 23
18R-SnSe ₂ ·(CoCp ₂) _{0.206}	2.9	0.9	≈ 3	≈ 4
18R-SnSe ₂ ·(CoCp ₂) _{0.19}	1.7	1.2	≈ 1.4	≈ 13

Tab. 4.3: obere kritische Magnetfelder, Anisotropiewerte α_{SL} bei $T = 0$ K und $T = 3$ K der interkalierten 18R-Systeme.

Das Phasendiagramm in Abbildung 4.15 b) zeigt obere kritische Felder von $B_{c2||}(0) = 1.7$ T und $B_{c2\perp}(0) = 1.2$ T. Der für das System mit Hilfe des ICP's bestimmte Interkalationsgrad beträgt 19 %. Da dieses System im Vergleich zu 18R-SnSe₂ interkaliert mit 20.6 % Cobaltocen noch isotroper ist, kann angenommen werden, dass der Cobaltocen-Gehalt von 19 % als zu niedrig oder der Cobaltocen-Gehalt von 20.6 % möglicherweise als zu hoch bestimmt wurde¹⁷.

Die erhaltenen oberen kritischen Magnetfelder der interkalierten 18R-Phase des Zinndiselenids sind in Abbildung 4.16 abhängig vom Cobaltocen-Gehalt dargestellt. Steigt der Interkalationsgrad an, nehmen die oberen kritischen Magnetfelder parallel zu den Schichten ab, während die oberen kritischen Magnetfelder senkrecht zu den Schichten zunehmen. Die Datenpunkte bei 30 % Cobaltocen sind der Literatur entnommen [128]. Diese Werte sprechen dafür, dass statt 30 % ca. 18 %-20 % Cobaltocen interkaliert wurden. Des Weiteren gibt, wie in Kapitel 4.1.1 angesprochen, O'Hare nur in manchen Publikationen die 2H-Phase des Zinndiselenids als zu interkalierendes Schichtsystem an, nicht aber in Ref.[128]. Dass in dieser Arbeit tatsächlich in die 2H-Phase interkaliert wurde, ist stark in Zweifel zu ziehen, wie sich im Kapitel 4.10 zeigen wird.

Die berechneten oberen kritischen Magnetfelder und die Werte der Anisotropie sind in der Tabelle 4.3 zusammengefasst. Auffällig ist, dass der Anisotropiewert bei $T = 3$ K des mit 19% Cobaltocen interkalierten Systems im Vergleich zum System 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.206} größer ist. Dies könnte daran liegen, dass die Supraleitung

¹⁷Dabei wird angenommen, dass man den Interkalationsgrad mit Hilfe der Widerstandsdaten genauer bestimmen kann, als mit Hilfe der ICP-Analyse (siehe auch Fußnote 13 auf Seite 90).

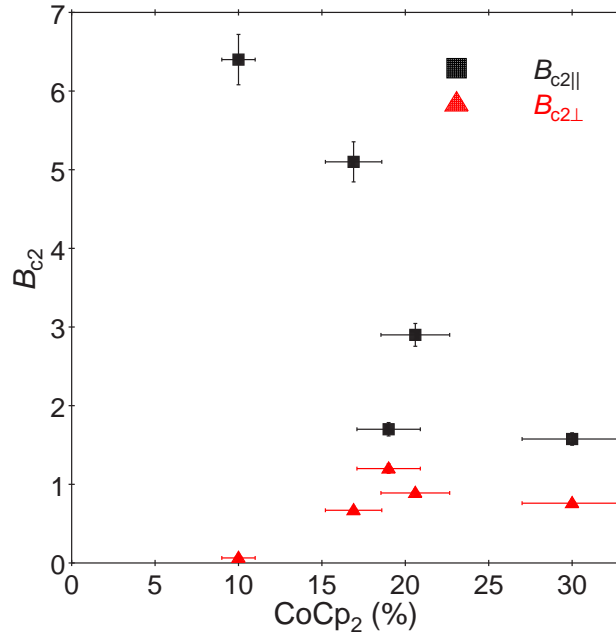


Abb. 4.16: Abhängigkeit der oberen kritischen Magnetfelder $B_{c2||}(0)$ und $B_{c2\perp}(0)$ vom Interkalationsgrad in 18R-SnSe_2 ; Datenpunkte bei 30% Interkalationsgrad sind aus O' Hare *et al.* [128] entnommen; bei den eingezeichneten Fehlerbalken wurden 5% Fehler bei der Bestimmung der kritischen Magnetfelder und 10% Fehler beim Interkalationsgrad angenommen.

im System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$ unterdrückt wird (siehe dazu auch Kapitel 4.10). Die starke Abnahme der Anisotropie sowohl bei $T = 0\text{ K}$ als auch bei $T = 3\text{ K}$ fällt deutlich beim Vergleich der Interkalationsgrade $\leq 10\%$ und $> 10\%$ auf. Das chemische Konzept des „Staging“ könnte diese starke Abnahme in der Anisotropie erklären. Dieses Konzept wird deshalb im Folgenden eingeführt.

Exkurs: Staging

Das sogenannte „Staging“ beschreibt, auf welche Weise die Gastmoleküle in das Wirtsgitter interkaliert werden [26]. Wird jede Schicht interkaliert, liegt eine Stage 1 Interkalationsvariante vor (siehe Abbildung 4.17 linke Seite). Liegt nicht der maximal-mögliche Interkalationsgrad vor, kann es vorkommen, dass nicht jede Schicht interkaliert wird. Bei der Stage n Variante wird nur jede n -te Schicht interkaliert. Abbildung 4.17 zeigt hierzu die Stage 2 (Mitte) und Stage 3 (rechts) Varianten. Die einfachste Erklärung für die Ursache des „Stagings“ geht davon aus, dass es zu ei-

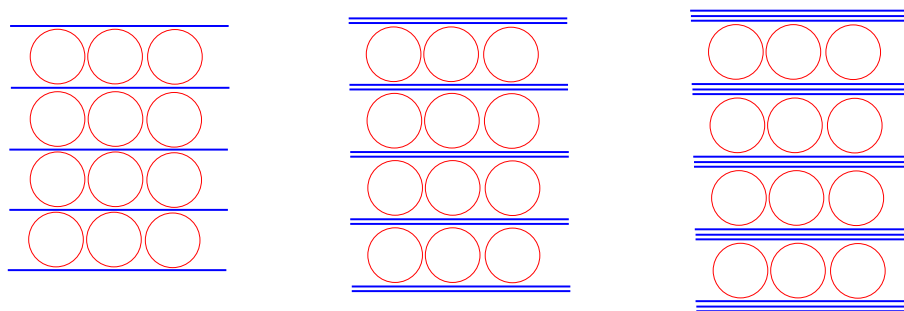


Abb. 4.17: Interkalierte Wirtsmoleküle (Kreise) im Wirtsgitter (Striche); links: jede Schicht ist interkaliert (Stage 1); Mitte: jede zweite Schicht ist interkaliert (Stage 2); rechts: jede dritte Schicht ist interkaliert (Stage 3).

nem kleineren Verlust an Gitterenergie kommt, wenn die Gastmoleküle nicht in jede Schicht eingelagert werden. Bezieht man bei theoretischen Überlegungen die Balance zwischen Coulomb-Abstoßung der interkalierten Atome/Moleküle mit ein, so erkennt man, dass der Zustand minimaler Energie eines interkalierten Systems der minimalen Anzahl an interkalierten Schichten für einen gegebenen Interkalationsgrad entspricht [145]. Die konnte experimentell anhand einer detaillierten Studie zur Interkalation von Silber-Atomen in TiS_2 von Scholz und Frindt (1980) [146] nachgewiesen werden. Sie konnten zeigen, dass Stage 2 bei einem Interkalationsgrad zwischen 0.15 und 0.25 auftritt, gefolgt von Stage 1 zwischen 0.35 und 0.42. Interkalationsstudien zu Graphit mit eingelagertem Kalium zeigen ebenfalls gezieltes „Staging“ in Abhängigkeit vom Interkalationsgrad.

Während die Stage 1 Variante in der Abbildung 4.17 der tatsächlichen Struktur entspricht, könnten die Darstellungen zur Stage 2 und Stage 3 Variante idealisiert sein. Daumas *et al.* [147] schlagen für die höheren Staging-Indizes das in der Abbildung 4.18 gezeigte Modell vor. Dies würde bedeuten, dass in jede Schicht unabhängig vom Stage-Index n interkaliert wird, aber nicht die ganze Schicht bei n -Werten ≥ 2 aufgefüllt wird.

Bezogen auf das mit Cobaltocen interkalierte Schichtsystem SnSe_2 hat Staging folgende Konsequenzen: Theoretische Überlegungen zum maximalen Interkalationsgrad in SnSe_2 mit Hilfe der Kovalenzradien von Sn und Se und der Ausdehnung von Cobaltocen führen zu dem Schluß, dass nur ca. 33 % Cobaltocen in das Schichtsystem

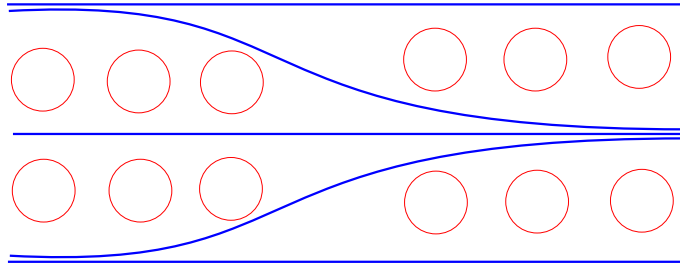


Abb. 4.18: Modell der Verteilung der Schichten und interkalierten Moleküle nach Ref. [147].

interkaliert werden kann (Stage 1). Die Folge ist, dass sich im Idealfall für die Stage 2 Variante 16.5 % Cobaltocen als maximaler Wert ergeben und 11 % für die Stage 3 Variante.

Bei der oben beschriebenen Abnahme der Anisotropie von $\alpha_{\text{SL}} = 100$ bei einem Interkalationsgrad von 10 % zu $\alpha_{\text{SL}} = 8$ bei 17% Cobaltocen wird der Übergang der Stage 3 Variante zur Stage 1 Variante vollzogen. Werden die Schichten innerhalb der Stage 1 noch mehr interkaliert, nimmt die Anisotropie zwar weiterhin ab, aber wesentlich langsamer als beim Übergang von der Stage 3 zur Stage 1 Variante. Weiterhin ist die Abnahme von $B_{c2\parallel}(0)$ und die Zunahme von $B_{c2\perp}(0)$ mit steigendem Interkalationsgrad auch durch folgende Überlegungen erklärbar. Durch die Interkalation ändert sich die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge parallel zu den Ebenen ξ_{\parallel} nur geringfügig [145]. Da diese über die Gleichung 2.21 mit $B_{c2\perp}(0)$ verknüpft ist, steigt $B_{c2\perp}(0)$ mit zunehmendem Interkalationsgrad nur geringfügig an. Die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge senkrecht zu den Ebenen ξ_{\perp} hingegen nimmt stark zu, wenn das Wirtssystem vollständiger interkaliert wird [145]. Die Folge ist ein drastisches Absinken von $B_{c2\parallel}(0)$ (siehe Gleichung 2.22). Die Werte für die anisotropen Kohärenzlängen in Abhängigkeit des Interkalationsgrades sind in der Tabelle 4.5 auf Seite 131 innerhalb des Kapitels 4.9 „Eindringtiefen und Kohärenzlängen“ zusammengefasst.

Weiterhin sind die zwei verschiedenen Sprungtemperaturen T_{c1} und T_{c2} im Widerstandsverhalten (siehe Abbildung 4.11) durch das von Daumas *et al.* [147] vorgeschlagene Staging-Modell erklärbar. Da die Schichten in $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ nicht vollständig interkaliert sind und somit eine unterschiedliche Verteilung der Cobaltocen-

Moleküle in den Schichten vorliegt, existiert kein durchgehender supraleitender Pfad, der zum Verschwinden des Widerstands führt. Das Ausbilden von zusammenhängenden, in diesem Fall supraleitenden, Gebieten beschreibt die Perkolationstheorie. Diese zusammenhängenden supraleitenden Gebiete existieren unterhalb von T_{c2} , wenn die Supraleitung senkrecht zu den Schichten einsetzt. Somit ist ein durchgehender supraleitender Pfad existent und der Widerstand sinkt auf Null. Dieses Szenario wird dadurch unterstützt, dass bei höheren Interkalationsgraden kein T_{c2} existiert (siehe Abbildung 4.9). Da bei diesen Interkalationsgraden die Stage 1 Variante vorliegt, sind die Cobaltocen-Moleküle homogen in der Schichtstruktur verteilt, so dass ein supraleitender Pfad existiert.

4.8 Wohlleben-Effekt

Wie im Kapitel 2.2.9 beschrieben, ist der Wohlleben-Effekt ein außergewöhnlicher supraleitender Effekt, der nicht bei allen Supraleitern auftritt. Bis jetzt wurde in der Literatur nur der konventionelle Wohlleben-Effekt experimentell beobachtet, der sich durch eine positive FC-Suszeptibilität in kleinen externen Magnetfeldern äußert. Das Zustandekommen des paramagnetischen Meissner-Effekts ist ungeklärt und die beiden Modelle i) (spontanes Auftreten orbitaler magnetischer Momente unterhalb von T_c) von Sigrist *et al.* [71] und ii) (Modell vom komprimierten Fluss) von Moschchalkov *et al.* [73] und Koshelev *et al.* [72] (siehe Kapitel 2.2.9) werden kontrovers diskutiert. Würde man sowohl eine positive FC- als auch ZFC-Suszeptibilität experimentell beobachten können, wäre dies ein starker Hinweis darauf, dass das Modell der spontanen magnetischen Momente von Sigrist *et al.* den PME erklären kann.

Im Kapitel 4.1 wird dargelegt, dass das mit Cobaltocen interkalierte SnSe_2 bereits von O'Hare *et al.* untersucht wurde [29, 30, 148, 149]. In der Literatur ist hierzu allerdings nur die Magnetisierung bei konstanter Temperatur dargestellt. Um auch den Abschirm- und den Meissner-Ochsenfeld-Effekt eines supraleitenden Systems zu bestimmen, gilt es als unerlässlich temperaturabhängige Suszeptibilitäten zu ermitteln. Abbildung 4.19 zeigt die ZFC- und FC-Suszeptibilitäten in einem externen Magnetfeld von $B = 35 \mu\text{T}$ von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$. Die supraleitenden Schichten sind dabei parallel zum Magnetfeld orientiert. Zum Einstellen dieses sehr kleinen externen Magnetfeldes ist es von entscheidender Bedeutung den Magneten des MPMS 7, mit dessen Hilfe die kleinen äußeren Magnetfelder zur Messung der Suszeptibilität angelegt werden, zu kalibrieren. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit nach Rücksprache mit der Firma Quantum Design eine spezielle Vorrichtung installiert. An den Magneten wird mit einem Multimeter für 40 Sekunden eine Wechselspannung von 35 V angelegt, so dass er querschüttelt. Mit Hilfe einer geeichten Gauss-Sonde bestimmt man das Restmagnetfeld, das in der Größenordnung von $B \leq 10 \mu\text{T}$ liegt. Ein entgegengesetzt gepoltes Magnetfeld sorgt dafür, dass das mit der Gauss-Sonde angezeigte Magnetfeld exakt Null ist.

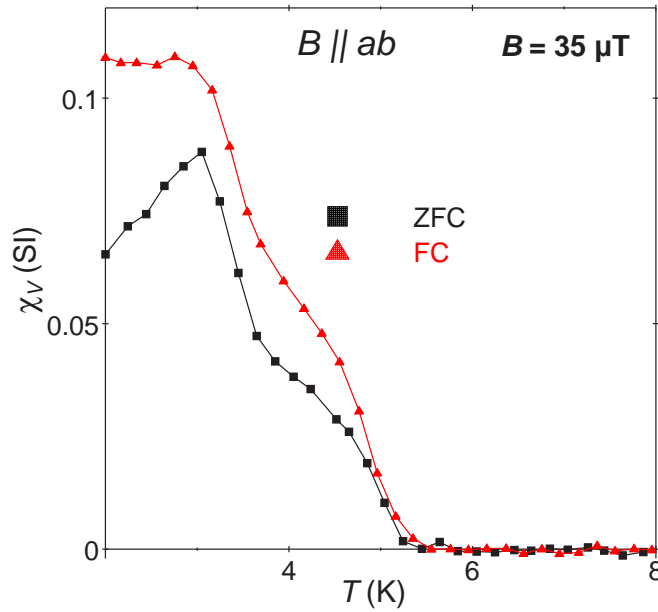


Abb. 4.19: ZFC- und FC-Suszeptibilität bei $B = 35 \mu\text{T}$ des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$; die supraleitenden Schichten sind parallel zum externen Magnetfeld orientiert.

Die Abbildung 4.19 zeigt, dass sowohl die ZFC- als auch die FC-Suszeptibilität unterhalb der supraleitenden Sprungtemperatur $T_c = 6 \text{ K}$ positiv sind. Somit ist weder der Abschirm-Effekt nach ZFC noch der Meissner-Ochsenfeld-Effekt nach FC-Sequenzen erkennbar. Die paramagnetische FC-Suszeptibilität ist im Einklang mit dem gewöhnlichen Wohlleben-Effekt. Eine positive ZFC-Suszeptibilität spricht dagegen für einen unkonventionellen Wohlleben-Effekt, der bisher nicht experimentell beobachtet wurde. Weiterhin sind bei den temperaturabhängigen Suszeptibilitäten nach dem ZFC- und FC-Prozess Besonderheiten erkennbar. Zwischen $T = 2 \text{ K}$ und $T = 3 \text{ K}$ steigt die ZFC-Suszeptibilität an und zeigt ein Maximum, während die FC-Suszeptibilität in diesem Temperaturbereich annähernd konstant ist. Oberhalb von $T = 3 \text{ K}$ nehmen beide Suszeptibilitätsdaten stark ab. Der Bereich zwischen $3.8 \text{ K} < T < 4.5 \text{ K}$ zeichnet sich durch eine leicht geringere Abnahme der Suszeptibilitätswerte aus (Ausbildung einer Schulter in den Meßkurven). Bei T_c verschwindet der paramagnetische Beitrag der Proben. Diese Charakteristika sind konsistent mit den im Widerstand auftretenden unterschiedlichen Sprungtemperaturen bei $T_{c1} = 6 \text{ K}$ und $T_{c2} = 3.3 \text{ K}$ (vgl. Abbildung 4.11) und lassen in den Suszeptibilitätskurven die

beiden supraleitenden Übergänge erkennen, bei denen die Schichten supraleitend werden bzw. die Supraleitung senkrecht zu den Schichten einsetzt.

Durch die in Abbildung 4.19 gezeigte ZFC- und FC-Suszeptibilität läßt sich vermuten, dass das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ einen unkonventionellen Wohllieben-Effekt zeigt. Da dieser sehr ungewöhnlich ist und bisher noch nie experimentell beobachtet wurde, muss man sorgfältig andere Effekte, die zu positiven ZFC- und FC-Suszeptibilitäten führen könnten, ausschließen. Dabei ist zuerst an einen Curie-Paramagnetismus zu denken. Die einzige Möglichkeit für das Auftreten dieses Paramagnetismus in $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ ist das Vorhandensein von paramagnetischen Cobaltocen-Molekülen, die ihr ungepaartes Elektron im $^2\text{E}_{1g}$ -Zustand nicht an das Wirtsgitter SnSe_2 abgegeben haben. Abbildung 4.20 a) zeigt einen Vergleich zwischen der FC-Suszeptibilität bei einem Magnetfeld von $B = 35 \mu\text{T}$ mit der experimentellen Suszeptibilität von reinem Cobaltocen ($S = 1/2$ -Spin-System). Wie zu sehen ist, kann man sowohl von der Größenordnung bei tiefen Temperaturen als auch durch den unterschiedlichen Temperatur-Verlauf der Suszeptibilitäten einen Curie-Paramagnetismus als Grund für die positiven ZFC- und FC-Suszeptibilitäten ausschließen¹⁸. Weiterhin ist der Suszeptibilitätsverlauf von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ in einem äußeren Magnetfeld von $B = 1 \text{ T}$ bestimmt worden, der als inverse Auftragung über der Temperatur in Abbildung 4.20 b) zu sehen ist. Die Gerade durch die Datenpunkte beschreibt ein Curie-Weiss-Gesetz, aus dem sich ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0.03 \mu_{\text{B}}$ bestimmen läßt. Mit der gleichen Berechnung wie bei interkaliertem keramischen MTO (siehe Gleichung 3.3 auf Seite 50) und unter der Annahme, dass die Cobalt-Atome in $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$ tragen, gelangt man zu dem Schluß, dass über 98% aller Cobaltocen-Moleküle das ungepaarte Elektron auf das SnSe_2 -Wirtsgitter übertragen haben¹⁹. Der geringe Beitrag des Curie-Paramagnetismus, der in diesem Fall von 2% der Cobaltocen-Moleküle herrührt, kann somit als Ursache für den pa-

¹⁸Würde man die experimentelle Messkurve des reinen Cobaltocens auf den Interkalationsgrad des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ normieren, wären die Suszeptibilitätsdaten des Cobaltocens um einen Faktor 10 geringer.

¹⁹Geht man von der Tatsache aus, dass Cobaltocen einen temperaturabhängigen Jahn-Teller-Effekt aufweist, der dazu führt, dass die Cobaltocen-Moleküle bei tiefen Temperaturen ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.52 \mu_{\text{B}}$ besitzen, errechnet sich der Anteil zu ca. 97%.

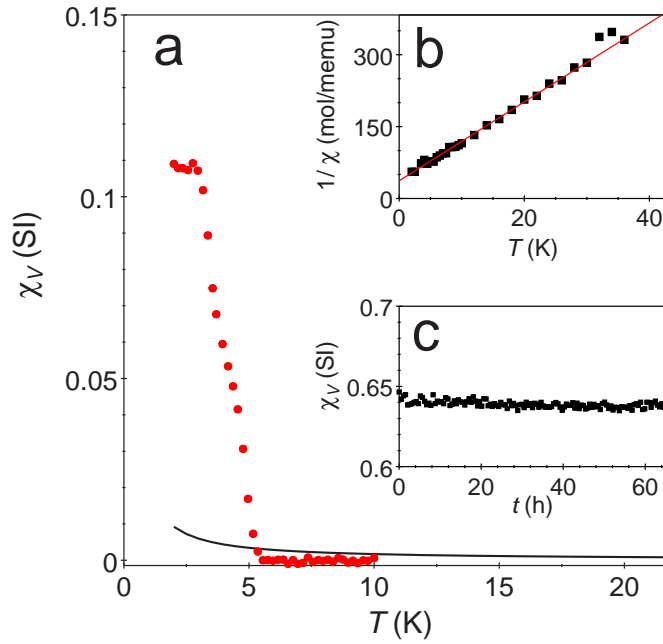


Abb. 4.20: a) Vergleich der FC-Suszeptibilitätsdaten bei $B = 35 \mu\text{T}$ des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (Punkte) mit der experimentellen Suszeptibilität von Cobaltocen ($S = 1/2$ -Spin-System) (Linie); b) inverse Suszeptibilitätswerte über der Temperatur von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ bei $B = 1 \text{ T}$; c) zeitabhängige Messung der Suszeptibilität bei $T = 3 \text{ K}$ und $B = 10 \mu\text{T}$.

ramagnetischen Response in den ZFC- und FC-Sequenzen ausgeschlossen werden. Im Kapitel 2.2.9 werden die beiden in der Literatur favorisierten Modelle aufgezählt, die zum Auftreten des Wohllleben-Effektes führen könnten. Das Modell des komprimierten Flusses [72, 73] kann für das Vorhandensein des PME bei $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ ausgeschlossen werden, da es keine paramagnetischen ZFC-Suszeptibilitätswerte erklären kann. Das von Sigrist und Rice vorgeschlagene Modell geht davon aus, dass unterhalb von T_c spontane Supraströme auftreten, die den Abschirmströmen entgegengerichtet sind. Die dadurch entstehenden spontanen magnetischen Momente müssen zeitunabhängig sein [150]. Zeitabhängige Momente wären die Folge von paramagnetischen Fluktuationen. Abbildung 4.20 c) zeigt die über drei Tage bei einer Temperatur von $T = 3 \text{ K}$ und einem Magnetfeld von $B = 10 \mu\text{T}$ gemessene zeitunabhängige Suszeptibilität, die durch die zeitunabhängigen Anteile paramagnetischer Momente zustande kommt.

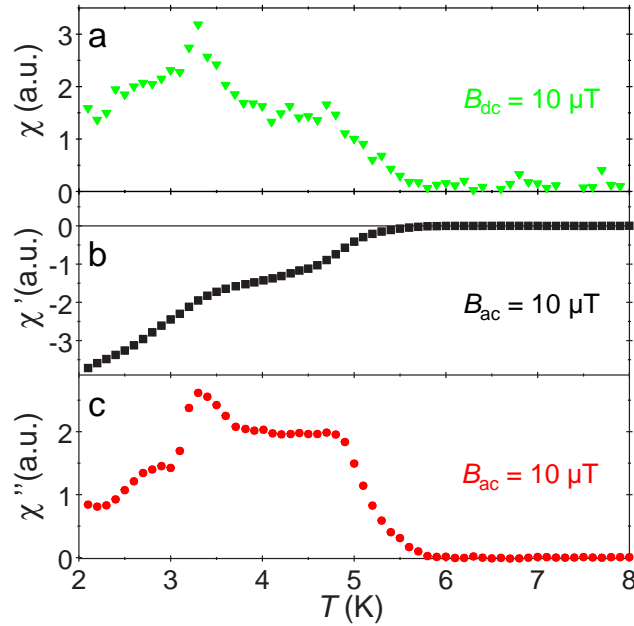


Abb. 4.21: (a) DC- und (b,c) AC-Suszeptibilitätsverläufe des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$; die supraleitenden Schichten sind parallel zum externen Magnetfeld orientiert.

Als Beleg, dass die positiven ZFC- und FC-Suszeptibilitätswerte im supraleitenden Zustand des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ auftreten, wurden simultan Messungen der DC- und AC-Suszeptibilität durchgeführt, die in Abbildung 4.21 zu sehen sind. Während die DC-Suszeptibilität (Abb. 4.21 a)) denselben Verlauf zeigt wie die temperaturabhängige Suszeptibilität bei $B = 35 \mu\text{T}$ nach ZFC (siehe Abbildung 4.19), erkennt man am Realteil der AC-Suszeptibilität χ' (Abb. 4.21 b)) zwei supraleitende Übergänge in Übereinstimmung mit den supraleitenden Übergängen $T_{c1} = 6 \text{ K}$ und $T_{c2} = 3.3 \text{ K}$, die in den Messungen des elektrischen Transports zu sehen sind (vgl. Abbildung 4.11). Der Imaginärteil der Suszeptibilität χ'' (Abb. 4.21 c)) zeigt eine Erhöhung unterhalb von T_{c1} , da in diesem Temperaturbereich Cooper-Paare gebildet und wieder aufgebrochen werden. Das Plateau bei $T = 4 \text{ K}$ ist konform mit dem Realteil der AC-Suszeptibilität und der DC-Suszeptibilität und kommt höchstwahrscheinlich dadurch zustande, dass im System supraleitende Fluktuationen vorherrschen. Das Maximum des Imaginärteils bei $T_{c2} = 3.3 \text{ K}$ zeigt den zweiten supraleitenden Übergang an, da hierbei Cooper-Paare gebildet werden und somit den Imaginärteil weiter ansteigen lassen. χ'' ist bei $T = 2 \text{ K}$ nicht Null. Dies läßt vermuten, dass der untere

supraleitende Übergang noch nicht vollendet ist. Dies ist konsistent mit den Messungen des elektrischen Transports (siehe Abbildung 4.11), die bei $T = 2$ K ebenfalls nicht Null sind. Anhand der simultan gemessenen AC- und DC-Suszeptibilität läßt sich eindeutig aussagen, dass die positive DC-Suszeptibilität innerhalb des supraleitenden Zustands des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ auftritt. Dies läßt den Schluß zu, dass der paramagnetische Meissner-Effekt in $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ nicht nur unkonventionell ist, da er auch in ZFC-Sequenzen auftritt, sondern sich auch durch anisotropes Verhalten äußert, das mit den beiden supraleitenden Übergängen verbunden ist. Es wird also ein anisotroper Wohlleben-Effekt beobachtet: Bei T_{c1} werden spontane Supraströme parallel zu den Schichten induziert, die den Abschirmströmen entgegenwirken, bei T_{c2} setzt dieses Szenario senkrecht zu den Schichten ein. Die Folge sind die Charakteristika, die in Abbildung 4.19 zu sehen sind.

Schließlich bleibt zu klären, ob die Suszeptibilitäten des Systems $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ bei Zunahme des externen Magnetfeldes eine Abnahme sowohl in der ZFC- als auch in der FC-Suszeptibilität zeigen, wie es im Kapitel 2.2.9 beschrieben wurde. Abbildung 4.22 zeigt die temperaturabhängigen Suszeptibilitäten in externen Magnetfeldern von $B = 55 \mu\text{T}$, $B = 75 \mu\text{T}$, $B = 100 \mu\text{T}$, $B = 125 \mu\text{T}$, $B = 150 \mu\text{T}$ und $B = 200 \mu\text{T}$. Sowohl die ZFC- als auch die FC-Suszeptibilitäten bei $B = 55 \mu\text{T}$ und $B = 75 \mu\text{T}$ sind über den gesamten Temperaturbereich positiv. Weiterhin erkennt man, dass die paramagnetischen Signale sowohl in der ZFC- als auch in der FC-Suszeptibilität bei $B = 75 \mu\text{T}$ kleiner sind, als diejenigen in den ZFC- und die FC-Suszeptibilität bei $B = 55 \mu\text{T}$. Da die dargestellten Suszeptibilitäten aus diamagnetischen Anteilen aufgrund des Abschirmeffektes bzw. des Meissner-Ochsenfeld-Effektes und paramagnetischen Anteilen aufgrund des Wohlleben-Effektes bestehen, läßt dies bei Erhöhung des Magnetfeldes von $B = 55 \mu\text{T}$ auf $B = 75 \mu\text{T}$ für die Abnahme des paramagnetischen Signals in den Suszeptibilitäten folgenden Schluß zu: Der Abschirm- bzw. der Meissner-Ochsenfeld-Effekt bleibt gleich groß (da $B \ll B_{c1}$; siehe Kapitel 4.9), während der Wohlleben-Effekt abnimmt [71]. Bei weiterer Erhöhung des externen Magnetfeldes ($B \geq 100 \mu\text{T}$) führt dies zu diamagnetischem Verhalten in ZFC-Sequenzen bei $T \approx 2$ K und im Bereich von $T \approx 4$ K. Ein weiteres Charakteristikum erkennt man beim Betrachten der FC-Suszeptibilitäten bei $T \approx 2$ K (Abb. 4.22).

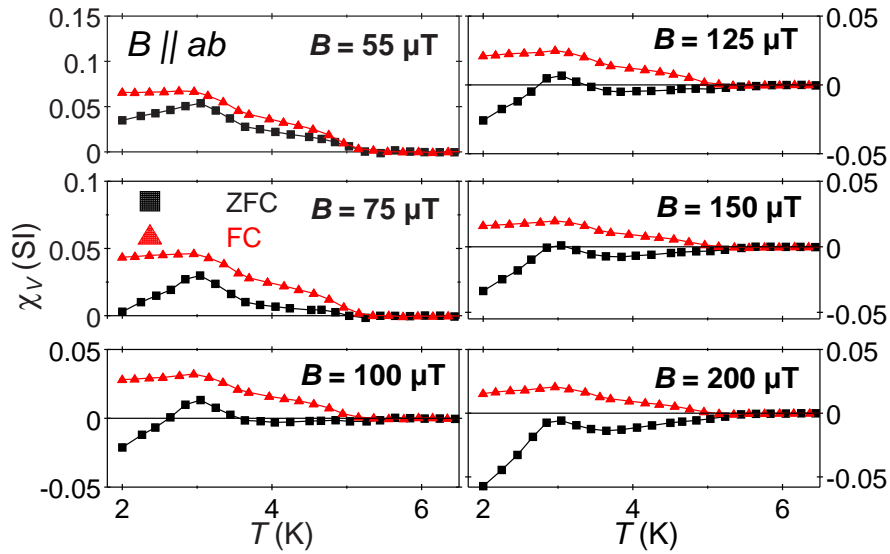


Abb. 4.22: ZFC- und FC-Suszeptibilitäten bei $B = 55 \mu\text{T}$, $B = 75 \mu\text{T}$, $B = 100 \mu\text{T}$, $B = 125 \mu\text{T}$, $B = 150 \mu\text{T}$ und $B = 200 \mu\text{T}$ des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$; zu beachten sind die unterschiedlichen Skalen der χ_V (SI)-Achse; die supraleitenden Schichten sind parallel zum externen Magnetfeld orientiert.

Durch sukzessive Erhöhung des externen Magnetfeldes sind die FC-Suszeptibilitäten im Temperaturbereich zwischen $T = 2 \text{ K}$ und $T = 3 \text{ K}$ nicht mehr annähernd konstant (wie diejenigen bei $B = 35 \mu\text{T}$ (siehe Abb. 4.19) und $B = 55 \mu\text{T}$), sondern zeigen eine geringe Abnahme zur tieferen Temperaturen hin. Zusammen mit den negativen ZFC-Suszeptibilitäten bei $T \approx 2 \text{ K}$ läßt sich vermuten, dass der PME senkrecht zu den supraleitenden Ebenen durch äußere Magnetfelder leichter unterdrückt werden kann als der PME parallel zu den Ebenen. Die gezeigten Suszeptibilitäten in Abbildung 4.22 weisen somit klar auf einen unkonventionellen anisotropen Wohllieben-Effekt hin, der im Folgenden anhand der FC-Suszeptibilitäten gemessen in externen Magnetfeldern zwischen $B = 0.3 \text{ mT}$ und $B = 1 \text{ mT}$ (siehe Abbildung 4.23) verdeutlicht wird.

Wie in Abbildung 4.23 zu sehen ist, sind alle FC-Suszeptibilitäten einige Zehntel Grad unterhalb von $T_{c1} = 6 \text{ K}$ negativ. Sigrist und Rice [71] interpretierten dieses Verhalten bei der Beschreibung des Wohllieben-Effektes als Eintreten in die Supraleitung. Die Probe wird supraleitend und der Meissner-Ochsenfeld-Effekt tritt

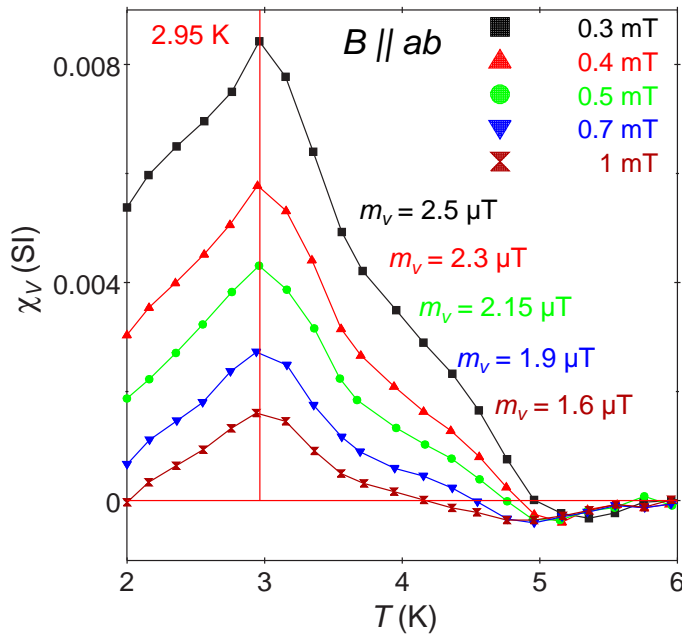


Abb. 4.23: FC-Suszeptibilitäten des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ in unterschiedlichen externen Magnetfeldern; die supraleitenden Schichten sind parallel zum externen Magnetfeld orientiert; die Werte beim Maximum der Suszeptibilität geben die Magnetisierung m_v in der Reihenfolge des ansteigenden externen Magnetfeldes an.

auf. Wenn die Temperatur weiter erniedrigt wird, entwickeln sich spontane Wirbelströme, die zu den positiven Suszeptibilitätskurven unterhalb von $T \approx 4.5$ K führen. Bei $T_{c2} = 3.3$ K setzt der Wohllleben-Effekt senkrecht zu den Schichten ein, da bei dieser Temperatur das System senkrecht zu Schichten supraleitend wird. Dies führt zu einem stärkeren Anstieg in der FC-Suszeptibilität. Unterhalb von $T \approx 2.95$ K fällt die Suszeptibilität ab. Ein über die Temperatur verbreiteter supraleitender Übergang, der zu einem stärker werdendem Meissner-Effekt bei Erniedrigung der Temperatur führt, könnte die Erklärung hierfür sein. Dies ist konsistent mit der AC-Suszeptibilität (siehe Abbildung 4.21), in der man im Realteil zwischen $T = 2$ K und $T = 3$ K eine immer diamagnetischer werdende Suszeptibilität erkennt und im Imaginärteil bei $T = 2$ K supraleitende Fluktuationen beobachtet. Das System weist eine extrem hohe Londonsche Eindringtiefe senkrecht zu den Schichten von $\lambda_{\perp}(2\text{K}) \approx 2.17 \mu\text{m}$ (siehe Kapitel 4.9) im Vergleich zum Schichtabstand $d \approx 7.9 \text{ \AA}$ ²⁰ des Systems auf, die für den breiten supraleitenden Übergang ver-

²⁰Aufgrund des Stage 3-Modells wird hierbei ein gemittelter Schichtabstand berechnet. Im Kapitel

antwortlich sein könnte. Das Maximum der Suszeptibilität verschiebt sich mit steigendem externen Magnetfeld leicht zu tieferen Temperaturen. Dies steht im Einklang mit dem Wohllieben-Effekt, da dieser mit zunehmendem Magnetfeld zwar schwächer wird, der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität mit Erhöhung des Magnetfeldes aber aufgrund des Eindringens von Flussschläuchen (unteres kritisches Magnetfeld $B_{c1} = 7 \text{ mT}$ (vgl. mit Magnetisierungskurve in Abbildung 4.26)) in die Probe stark an Bedeutung verliert. Weiterhin sind beim Maximum in der Suszeptibilität (siehe Abbildung 4.23) die Volumen-Magnetisierungen m_V berechnet worden. Sie sind in der Abbildung in der Reihenfolge des ansteigenden externen Magnetfeldes dargestellt. Die erkennbare Abnahme dieser bei gleichzeitiger Erhöhung des Magnetfeldes ist wiederum konsistent mit dem Wohllieben-Effekt. Würden die positiven FC-Suszeptibilitäten durch einen Curie-Paramagnetismus zustande kommen, wäre ein Anstieg der Magnetisierungen mit Zunahme des Magnetfeldes zu erwarten.

Aufgrund der in der Literatur favorisierten Modelle zur Erklärung des Wohllieben-Effektes stellt sich nun noch die Frage, ob dieser Effekt von der Oberfläche des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ abhängt, oder ob das gesamte Volumen des Systems für den Effekt verantwortlich ist. Da ein anisotroper Wohllieben-Effekt auftritt, können Oberflächeneffekte als entscheidende Faktoren für den PME weitgehend ausgeschlossen werden. Einen weiteren Beleg dafür, dass das Oberflächenmodell nicht angewandt werden kann, gewinnt man durch das Ermitteln der Volumen-Suszeptibilität, bei der die $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ -Schichten senkrecht zum Magnetfeld orientiert sind. Hierbei spielt der Entmagnetisierungsfaktor eine erhebliche Rolle. Ein Plättchen aus elementarem Sn, das bei $T = 3.7 \text{ K}$ supraleitend wird und das eine annähernd gleiche Größe wie die Probe aus $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ aufwies, diente zur Abschätzung des Entmagnetisierungsfaktors von $N = 0.78$. Abbildung 4.24 zeigt die auf diese Weise bestimmten temperaturabhängigen Suszeptibilitäten von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ bei externen Magnetfeldern von $B = 20 \mu\text{T}$ und $B = 110 \mu\text{T}$. Sowohl die ZFC- als auch die FC-Suszeptibilitätswerte in $B = 20 \mu\text{T}$ sind positiv, weisen also den unkonventionellen anisotropen Wohllieben-Effekt auf. In $B = 110 \mu\text{T}$ ist die FC-Suszeptibilität weiterhin positiv, die ZFC-Suszeptibilität zeigt bereits einen fast kompletten Abschirm-

4.9 anhand Gleichung 4.3 wird beschrieben, wie dieser Schichtabstand zustande kommt.

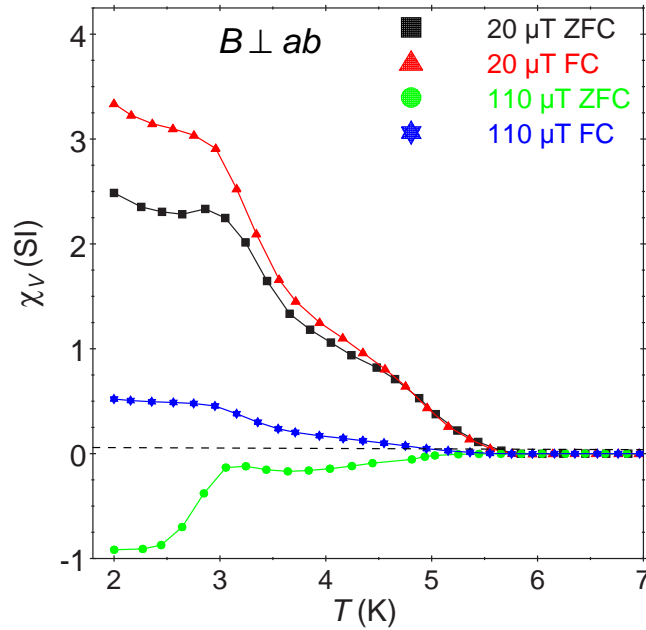


Abb. 4.24: ZFC- und FC-Suszeptibilitäten bei $B = 20 \mu\text{T}$ und $B = 110 \mu\text{T}$ des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$; die supraleitenden Schichten sind senkrecht zum externen Magnetfeld orientiert; ein Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0.78$ ist berücksichtigt.

Effekt, der zu $\chi_V(\text{SI}) = -0.92$ führt. Dies beweist, dass nahezu die gesamte Probe supraleitend ist. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität steht wiederum im Einklang mit den supraleitenden Übergängen $T_{c1} = 6 \text{ K}$ und $T_{c2} = 3.3 \text{ K}$. Bei $T_{c2} = 3.3 \text{ K}$ setzt der Wohllleben-Effekt senkrecht zu den Ebenen ein, der schwächer ist, als derjenige parallel zu den Ebenen und deswegen bereits durch ein äußeres Magnetfeld von $B = 110 \mu\text{T}$ in der ZFC-Suszeptibilität komplett unterdrückt werden kann. In Übereinstimmung mit dem schwächer ausgeprägten Wohllleben-Effekt senkrecht zu den Ebenen stehen auch die Magnetisierungskurven bei kleinen Feldern (siehe Insets der Abbildungen 4.26 und 4.27). Eine positive Magnetisierung aufgrund des Wohllleben-Effektes ist bei der Hysterese parallel zu den Ebenen bis zu höheren Magnetfeldern ersichtlich als bei der Hysterese senkrecht zu den Ebenen.

Es zeigt sich also, dass der anisotrope Supraleiter $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ (vgl. mit Kapitel 4.7) ebenso durch einen anisotropen Wohllleben-Effekt charakterisiert werden kann und somit auszuschließen ist, dass es sich beim paramagnetischen Meissner Effekt um einen Oberflächen-Effekt handelt. Darüber hinaus ist das System

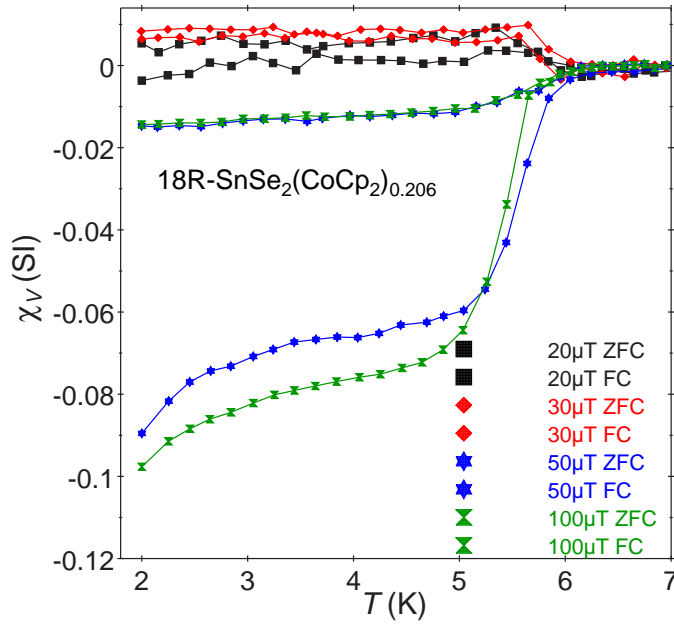


Abb. 4.25: Suszeptibilität über der Temperatur des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$ in unterschiedlichen externen Magnetfeldern; die supraleitenden Schichten sind parallel zum externen Magnetfeld orientiert.

$18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ das bisher einzig bekannte supraleitende System, in dem die Suszeptibilität nach ZFC positiv ist und somit einen unkonventionellen Wohllieben-Effekt aufweist. Das in der Literatur bekannte Modell, das diesen unkonventionellen Wohllieben-Effekt erklären könnte, geht vom spontanen Auftreten magnetischer Momente unterhalb der Übergangstemperatur T_c aus [71]. Diese spontanen magnetischen Momente, die in d -Wellen-Supraleitern aufgrund der $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie entgegengerichtet zu den Abschirmströmen sind, führen zu positiver Suszeptibilität [71]. Bis dato ist es unklar, ob das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ ein s -Wellen-Supraleiter oder d -Wellen-Supraleiter ist²¹. Die Cobaltocen-Moleküle könnten eine entscheidende Rolle²² dabei spielen, dieses Modell auch auf das interkalierte SnSe_2 -Schichtsystem anwenden zu können. Dabei wird die hohe Anisotropie eine entscheidende Rolle für das Auftreten der spontanen magnetischen Momente spielen. Einen Hinweis darauf

²¹Die Frage, ob die d -Orbitale des Cobaltocen-Moleküls einen Anteil am Leitungsband und somit an der Supraleitung besitzen, ist bis dato noch offen. Vorläufige Bandstrukturrechnungen zeigen keine signifikanten Anteile der d -Orbitale am Leitungsband des SnSe_2 [135].

²²Falls die d -Orbitale des Cobaltocen-Moleküls einen Anteil am Leitungsband besitzen, könnte ein ähnliches Szenario auftreten, das im Kapitel 2.2.9 auf Seite 30 beschrieben wird.

liefert die Suszeptibilität eines weiteren Systems, $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.206}$, die in Abbildung 4.25 gezeigt wird. Die ZFC- und FC-Suszeptibilitäten der $B = 20\ \mu\text{T}$ - und $B = 30\ \mu\text{T}$ -Messungen weisen den unkonventionellen Wohlleben-Effekt nach, der wesentlich schwächer ausgeprägt ist als im System $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.1}$. Bereits in $B = 50\ \mu\text{T}$ sind sowohl die ZFC als auch die FC-Suszeptibilität negativ, so dass der Abschirm-Effekt als auch der Meissner-Ochsenfeld-Effekt stärker sind als der Wohlleben-Effekt. Wird die Suszeptibilität bei einem Magnetfeld von $B = 100\ \mu\text{T}$ bestimmt, wird die ZFC-Suszeptibilität negativer, d.h. der Wohlleben-Effekt wird schwächer. Die FC-Suszeptibilität bleibt annähernd gleich groß im Vergleich zur FC-Suszeptibilität in $B = 50\ \mu\text{T}$. Wie im Kapitel 4.7 gezeigt wurde, weist das System $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.206}$ eine wesentlich geringere Anisotropie auf, als das System $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.1}$, das den stärker ausgeprägten Wohlleben-Effekt zeigt. Aus diesem Grund könnte die Anisotropie eine erhebliche Rolle bei der Ausbildung des Wohlleben-Effektes spielen. Theoretische Untersuchungen hierzu wären von großem Interesse.

4.9 Eindringtiefen und Kohärenzlängen in $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_x$

Im Kapitel 4.7 wurden die oberen kritischen Felder parallel und senkrecht zu den supraleitenden Ebenen des Systems $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.1}$ bestimmt. Mit Hilfe der unteren kritischen Felder und den Relationen 2.19-2.22 können daraus die anisotropen Londonschen Eindringtiefen und Ginzburg-Landau-Kohärenzlängen bestimmt werden.

Das untere kritische Magnetfeld parallel zu den supraleitenden Ebenen $B_{c1||}$ kann aus der Magnetisierungskurve im supraleitenden Zustand des Systems, bei der die SnSe_2 -Ebenen parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet werden, ermittelt werden. Diese magnetfeldabhängige Magnetisierung bei $T = 2\ \text{K}$ ist für das System $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.1}$ in Abbildung 4.26 zu sehen. Bei Magnetfeldern von ca. $B = 0.1\ \text{T}$ ist die Magnetisierung annähernd Null, da innerhalb der Shubnikov-Phase viele Flussschläuche in die Probe eindringen. Da das obere kritische Magnetfeld parallel zu den

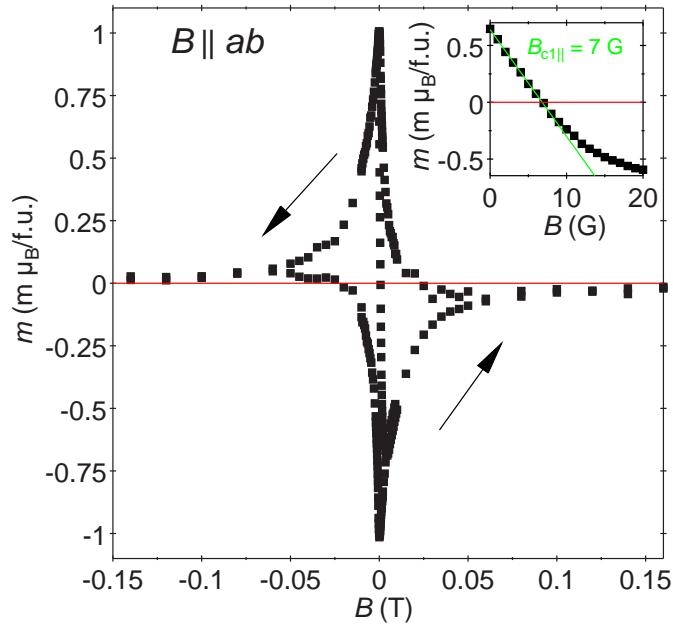


Abb. 4.26: Magnetfeldabhängige Magnetisierung bei $T = 2$ K von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$; die supraleitenden Ebenen ab sind parallel zum Magnetfeld B orientiert; das Inset zeigt die Neukurve zur Bestimmung des unteren kritischen Magnetfeldes $B_{c1||}$.

supraleitenden Schichten bei $T = 2$ K ca. $B_{c2||}(2\text{K}) = 4.1$ T beträgt (siehe Abbildung 4.13 auf Seite 106), ist das System bei den in der Abbildung 4.26 gezeigten hohen Magnetfeldern supraleitend und somit die Magnetisierung diamagnetisch. Im Gegensatz zu harten Typ-II-Supraleitern mit einer großen Dichte an „Pinning“-Zentren, an denen die Flussschläuche haften, zeigt die Magnetisierungskurve des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ kein paramagnetisches Verhalten, wenn das Magnetfeld vermindert wird. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die magnetischen Flussschläuche durch die Probe wandern (engl.: „flux creep“). Dieses Verhalten, das man auch in HTSL beobachten kann [151], führt dazu, dass die Magnetisierung erst unterhalb von ca. $B = 0.025$ T paramagnetisch wird.

Das Inset der Abbildung 4.26 zeigt die lineare Abnahme der Magnetisierung bei kleinen Magnetfeldern. Weicht die Magnetisierung von dieser Linearität ab, ist das untere kritische Magnetfeld erreicht und magnetischer Fluss in Form von Flussschläuchen tritt in den Supraleiter ein. Die Linearität ist bis zu $B_{c1||} = 7$ G gegeben. Im Kapitel 4.8 wurde ausführlich beschrieben, dass sowohl in der ZFC- als auch

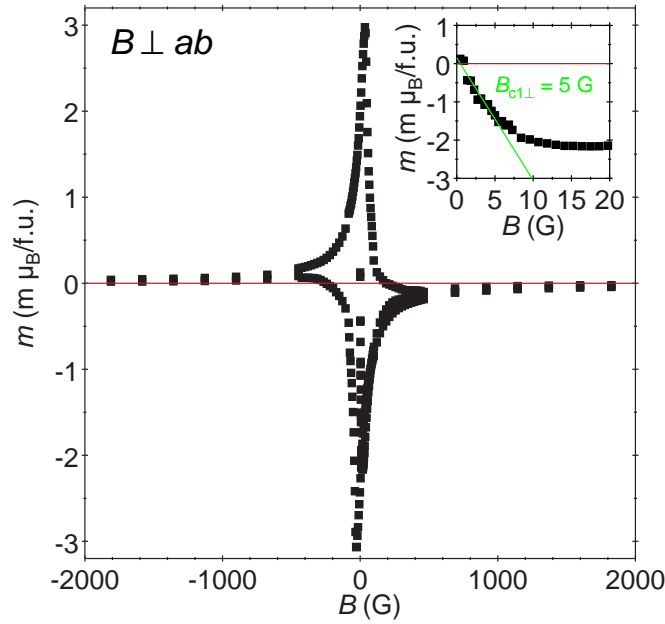


Abb. 4.27: Magnetfeldabhängige Magnetisierung bei $T = 2 \text{ K}$ von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$; die supraleitenden Ebenen ab sind senkrecht zum Magnetfeld B orientiert; das Inset zeigt die Neukurve zur Bestimmung des unteren kritischen Magnetfeldes $B_{c1\perp}$.

in der FC-Suszeptibilität ein paramagnetisches Verhalten zu sehen ist, das auf den Wohleben-Effekt zurückgeführt werden kann. Dies tritt folglich auch bei kleinen Magnetfeldern in der Magnetisierung über dem Magnetfeld auf. Das Inset der Abbildung 4.26 zeigt, dass im selben Bereich, in dem die Magnetisierung linear verläuft, der Wohleben-Effekt zu einer positiven Magnetisierung führt. Der Abschirmeffekt ist somit in der gleichen Größenordnung wie der Wohleben-Effekt. Da letzterer den induzierten Abschirmströmen entgegen wirkt, ist eine Bestimmung des unteren kritischen Magnetfeldes nur schwer möglich. Der Wohleben-Effekt könnte dazu führen, dass die Linearität bis zu höheren Magnetfeldern gegeben ist, als bei einer supraleitenden Probe, die kein Wohleben-Effekt zeigt.

Analog zur Bestimmung von $B_{c1\parallel}$ wurde das untere kritische Magnetfeld senkrecht zu den supraleitenden Ebenen $B_{c1\perp}$ ermittelt. Abbildung 4.27 zeigt die Magnetisierung über dem Magnetfeld, bei der die supraleitenden Ebenen senkrecht zum Magnetfeld orientiert sind. Wie im Kapitel 4.8 beschrieben, wurde bei den Messungen der Suszeptibilität senkrecht zu den Ebenen ein experimentell bestimmter Entmagnetisierungs-

sierungsfaktor von $N = 0.78$ miteinbezogen. Dieser ist auch bei der Magnetisierung über dem Magnetfeld, Abbildung 4.27, berücksichtigt worden. Vergleicht man das diamagnetische Signal der Magnetisierung senkrecht zu den Ebenen bei kleinen Magnetfeldstärken mit demjenigen parallel zu den Ebenen, stellt man fest, dass ersteres Signal größer ist. Dies ist konsistent mit der Vorstellung, dass bei der Orientierung der supraleitenden Ebenen parallel zum Magnetfeld bereits bei kleinen Magnetfeldern Flussschläuche in die Probe eindringen können. Wird das Magnetfeld hingegen senkrecht zu den Ebenen orientiert, kann das Magnetfeld bei kleinen Feldern aus den Ebenen herausgedrängt werden. Es ergibt sich ein hoher diamagnetischer Beitrag. Folglich ist auch zu erwarten, dass $B_{c1\perp}$ größer ist als $B_{c1\parallel}$. Wie im Inset der Abbildung 4.27 zu sehen ist, ist analog zur Magnetisierung parallel zu den Ebenen die Magnetisierung bei kleinen Magnetfeldern positiv, was wiederum auf den Wohllieben-Effekt zurückzuführen ist. Da dieser, wie in Kapitel 4.8 erläutert, anisotrop ist und senkrecht zu den Schichten schwächer ausgeprägt ist als parallel zu den Schichten wird die Magnetisierung im Vergleich zur Magnetisierung parallel zu den Ebenen bei kleineren Magnetfeldern negativ. Ein linearer Bereich der Magnetisierung ist bis zum Magnetfeld von $B_{c1\perp} = 5 \text{ G}$ erkennbar.

Da die Supraleitung senkrecht zu den Ebenen schwächer ist (siehe Kapitel 4.7), ist die Supraleitung bereits bei kleineren Magnetfeldern ($B \leq 0.1 \text{ T}$) stark unterdrückt (siehe Abbildung 4.27). Die Magnetisierung parallel zu den Ebenen zeigt im Vergleich dazu diamagnetische Werte bis zu einem Magnetfeld von über 0.1 T .

Wie bereits erläutert, entsprechen die Werte von $B_{c1\parallel} = 7 \text{ G}$ und $B_{c1\perp} = 5 \text{ G}$ nicht den zu erwartenden Werten für die unteren kritischen Felder. Der zugrunde liegende Wohllieben-Effekt ist hierfür verantwortlich. Er führt bei der Magnetisierung parallel zu den Ebenen zu einem zu großen Linearitätsbereich und somit zu einem zu hohem $B_{c1\parallel}$.

Eine Berechnung der Londonschen Eindringtiefen und Kohärenzlängen unter Berücksichtigung der zugrunde liegenden Fehler bei der Bestimmung der unteren kritischen Magnetfelder liefert folgendes: Aus den oberen kritischen Magnetfeldern von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ mit $B_{c2\parallel}(0) = 6.4 \text{ T}$ und $B_{c2\perp}(0) = 0.064 \text{ T}$ (siehe Kapitel 4.7) werden die anisotropen Kohärenzlängen $\xi_{\parallel}(0) = 717 \text{ \AA}$ und $\xi_{\perp}(0) = 7 \text{ \AA}$ bestimmt.

Da die Messungen zur Bestimmung der unteren kritischen Felder bei $T = 2\text{ K}$ vorgenommen worden sind, werden die Ginzburg-Landau Kohärenzlängen bei $T = 2\text{ K}$ zu $\xi_{\parallel}(2\text{K}) = 1413\text{ \AA}$ und $\xi_{\perp}(2\text{K}) = 5.6\text{ \AA}$ ermittelt. Durch die Gleichung 2.19 auf Seite 26 errechnet sich die Londonsche Eindringtiefe parallel zu den supraleitenden Schichten bei $T = 2\text{ K}$ zu $\lambda_{\parallel}(2\text{K}) = 7400\text{ \AA}$.

Zur Berechnung der Londonschen Eindringtiefe senkrecht zu den Schichten nach Gleichung 2.20 wurde der Schichtabstand d bestimmt. Da angenommen wird, dass in das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ in jede dritte Schicht interkaliert wurde (siehe Kapitel 4.7), wird ein mittlerer Abstand \bar{d} der supraleitenden SnSe_2 -Schichten folgendermaßen bestimmt.

$$\bar{d} = \frac{3d_{\text{SnSe}_2} + d_{\text{CoCp}_2}}{3} \quad (4.3)$$

Hierbei ist d_{SnSe_2} der Abstand der SnSe_2 -Schichten im Wirtsgitter und d_{CoCp_2} eine gemittelte Ausdehnung des Cobaltocen-Moleküls, die berücksichtigt, dass Cobaltocen sowohl parallel als auch senkrecht im Wirtsgitter interkaliert sein kann²³. Setzt man \bar{d} in Gleichung 2.20 ein, ergibt sich eine Londonsche Eindringtiefe senkrecht zu den Schichten von $\lambda_{\perp}(2\text{K}) \approx 21700\text{ \AA}$.

Über die Eindringtiefen und Kohärenzlängen lassen sich mit Hilfe der Formel 2.11 die anisotropen Ginzburg-Landau Kappa-Parameter bestimmen. Sie ergeben sich zu $\kappa_{\parallel}(2\text{K}) = 5.2$ und $\kappa_{\perp}(2\text{K}) = 3900$. Die Tabelle 4.4 faßt die berechneten Werte der Ginzburg-Landau Kohärenzlängen, der Londonschen Eindringtiefen und der Ginzburg-Landau Kappa-Parameter zusammen. Vergleicht man diese Werte mit den supraleitenden Parametern anderer Dichalkogenide (siehe Tabelle 2.1 auf Seite 25) stellt man gute Übereinstimmungen fest. Die Londonsche Eindringtiefe parallel zu den Schichten bei $T = 2\text{ K}$ von $\lambda_{\parallel}(2\text{K}) = 7400\text{ \AA}$ ist sehr gut vergleichbar mit denjenigen anderer Dichalkogenide, wenn man bedenkt, dass die Eindringtiefen der anderen Dichalkogenide für $T = 0\text{ K}$ bestimmt worden sind und diese mit Erhöhung der Temperatur ansteigen. Die Eindringtiefe senkrecht zu den Schichten stimmt sehr gut überein mit derjenigen von NbSe_2 . Über die unterschiedlichen Kohärenzlängen

²³Eine detaillierte Studie zu den Orientierungen des Cobaltocen-Moleküls in SnSe_2 findet sich in Ref. [152]. Dabei gilt es als wahrscheinlich, dass das Molekül parallele Orientierung besitzt.

	$T_{\text{c,onset}}$	T_{c}^{24}	$B_{\text{c1}}(2\text{K})$	$B_{\text{c2}}(0)$	$\xi(0)$	$\lambda(2\text{K})$	κ^{25}
	(K)	(K)	(mT)	(T)	[Å]	[Å]	
ab -Ebene (\parallel)	6	5.5	0.7	6.4	717	7400	5.2
c -Richtung (\perp)	5.5	3.3	0.5	0.064	7	21700	3900

Tab. 4.4: Anisotrope Eindringtiefen und Kohärenzlängen des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$

parallel und senkrecht zu den Schichten, die direkt Auskunft über die Anisotropie des Systems geben, läßt sich aussagen, dass das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ anisotroper ist als die Vergleichssysteme. Das mit Pyridin interkalierte TaS_2 weist mit einer Anisotropie von $\xi_{\parallel}/\xi_{\perp} = 50$ eine um Faktor 2 kleinere Anisotropie auf als $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ ($\xi_{\parallel}/\xi_{\perp} = 100$).

Weiterhin ist zu sagen, dass $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ ein echter Schichtsupraleiter ist bzw. dass quasi-zweidimensionale Supraleitung in diesem System auftritt. Die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge senkrecht zu den Schichten $\xi_{\perp}(0) = 7 \text{ Å}$ ist kleiner als der gemittelte Schichtabstand nach Gleichung 4.3, der 7.9 Å beträgt. Eine Berechnung der anisotropen Kohärenzlängen in Abhängigkeit des Interkalationsgrades mit Hilfe der in Kapitel 4.7 erhaltenen oberen kritischen Magnetfelder liefert das Ergebnis, das bereits in Kapitel 4.7 anhand des Staging-Modells beschrieben wurde und das in Tabelle 4.5 zusammengefasst ist. Während die Kohärenzlängen parallel zu den Ebenen ξ_{\parallel} durch die Interkalation nur geringfügig abnehmen, steigen die Kohärenzlängen senkrecht zu den Ebenen ξ_{\perp} stark an. Mit zunehmendem Interkalationsgrad wird das interkalierte 18R-SnSe_2 -System somit isotroper.

Schließlich zeigt ein Vergleich mit den von O' Hare abgeschätzten Ginzburg-Landau-Kohärenzlängen von $\xi_{\parallel}(0) = 210 \text{ Å}$ und $\xi_{\perp}(0) = 105 \text{ Å}$ [128], dass bei O' Hare *et al.* ein Interkalationsgrad von ca. 20 % vorlag.

²⁴Temperatur, bei der der Widerstand auf die Hälfte gefallen ist.

²⁵berechnet bei $T = 2\text{K}$

System	$\xi_{ }(0)$ [Å]	$\xi_{\perp}(0)$ [Å]
18R-SnSe ₂ ·(CoCp ₂) _{0.1}	717	7
18R-SnSe ₂ ·(CoCp ₂) _{0.169}	222	29
18R-SnSe ₂ ·(CoCp ₂) _{0.206}	193	59
18R-SnSe ₂ ·(CoCp ₂) _{0.19}	166	117

Tab. 4.5: Kohärenzlängen parallel und senkrecht zu den Schichten der interkalierten 18R-SnSe₂-Systeme.

4.10 Magnetismus bei hohem Interkalationsgrad

Wie im Kapitel 4.9 beschrieben wurde, charakterisiert die Hysteresekurve des Systems 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.1} einen Typ-II-Supraleiter. Bei hohen Magnetfeldern (ca. $B=0.15$ T) ist die Magnetisierung bei $T=2$ K weiterhin diamagnetisch, da das System unterhalb von $B_{c2||}(2K)=4.1$ T supraleitend ist. Dasselbe Verhalten weist die magnetfeldabhängige Magnetisierung des mit 7% höher interkalierten Systems 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.169} auf (ohne Abbildung).

Im Gegensatz zu den Magnetisierungen der niedrig interkalierten Systeme (10% bzw. 17% Cobaltocen) zeigt die Hysteresekurve von 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.206} (siehe Abbildung 4.28), andere Charakteristika. Die Hysteresekurve bei $T=2$ K und kleinen Magnetfeldern zeigt das Merkmal eines Supraleiters. Bei hohen Magnetfeldern zeigt die Magnetisierungskurve eine Sättigungsmagnetisierung von $0.35 \text{ m}\mu_B/\text{f.u.}$. Daraus könnte geschlossen werden, dass Cobaltocen-Moleküle im System vorliegen, die das ungepaarte Elektron nicht an das Wirtsgitter abgegeben haben. Bei Verringerung des Magnetfeldes erkennt man ein annähernd reversibles Verhalten der Magnetisierung²⁶. Dies kann, analog zur Magnetisierung des Systems 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.1} (siehe Abbildung 4.26), damit erklärt werden, dass magnetische Flussschläuche durch die Probe wandern. Diese haften so gut wie nicht an Störstellen der Probe, so dass bei hohen Magnetfeldern das Verhalten eines idealen Typ-II-Supraleiters beobachtet werden kann. Wird bei der Verringerung des Magnetfeldes der Wert von $B=0.25$ T erreicht, ist die Magnetisierung nicht mehr reversibel. Die restlichen, nicht aus der

²⁶Das System 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.206} ist bei den in der Abbildung 4.28 gezeigten hohen Magnetfeldern noch supraleitend. Das obere kritische Magnetfeld parallel zu den Schichten bei $T=2$ K beträgt $B_{c2||} \approx 2$ T (vgl. mit Abbildung 4.15 a)).

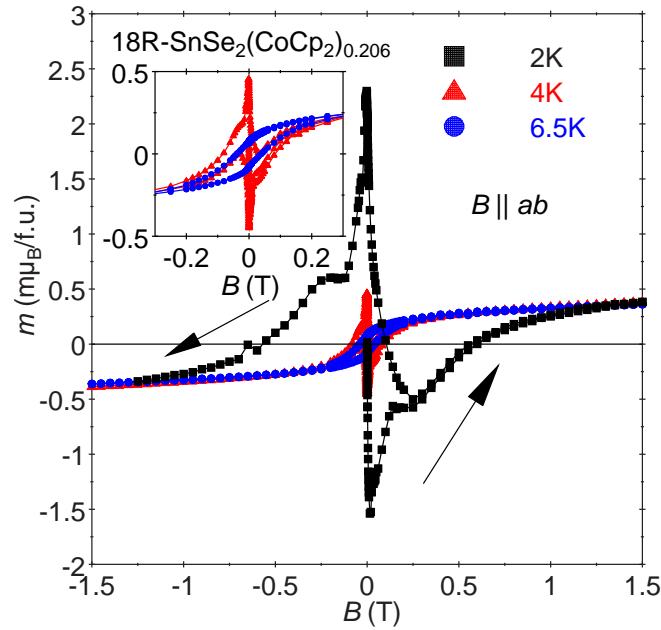


Abb. 4.28: Magnetfeldabhängige Magnetisierungen bei $T = 2 \text{ K}$, $T = 4 \text{ K}$ und $T = 6.5 \text{ K}$ von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$; die supraleitenden Ebenen ab sind parallel zum Magnetfeld B orientiert.

Probe verdrängen, Flussschläuche haften an Störstellen, so dass die Magnetisierung bei ca. $B = 0.1 \text{ T}$ positiv wird. Um mehr Informationen bzgl. der Sättigungsmagnetisierung zu erhalten, wurde die Magnetisierung auch bei $T = 4 \text{ K}$ und $T = 6.5 \text{ K}$ gemessen. Anhand der Magnetisierungskurve bei $T = 4 \text{ K}$ und kleinen Magnetfeldern (siehe Inset der Abbildung 4.28) erkennt man einen deutlich schwächer ausgeprägten Abschirmeffekt, der zu geringeren diamagnetischen Werten bei kleinen Magnetfeldern führt als aufgrund des Abschirmeffektes bei $T = 2 \text{ K}$. Der Wert für die Sättigungsmagnetisierung M_S bleibt annähernd konstant. Wie zu erwarten ist, weist die Magnetisierung bei der supraleitenden Übergangstemperatur von $T = 6.5 \text{ K}$ kaum mehr Supraleitung in Form des Abschirmeffektes auf. Eine geringe Abnahme von M_S ist im Vergleich zu den Werten bei $T = 2 \text{ K}$ und $T = 4 \text{ K}$ zu erkennen.

Im Kapitel 4.7 wurde anhand des B - T -Phasendiagramms und der daraus resultierenden oberen kritischen Magnetfelder dargelegt, dass in das mit 19% Cobaltocen interkalierte System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$ im Gegensatz zur Stöchiometriebestimmung via ICP-OES vermutlich dennoch mehr Cobaltocen interkaliert wurde, als in das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$. Die Hysteresekurve des ersten Systems zeigt

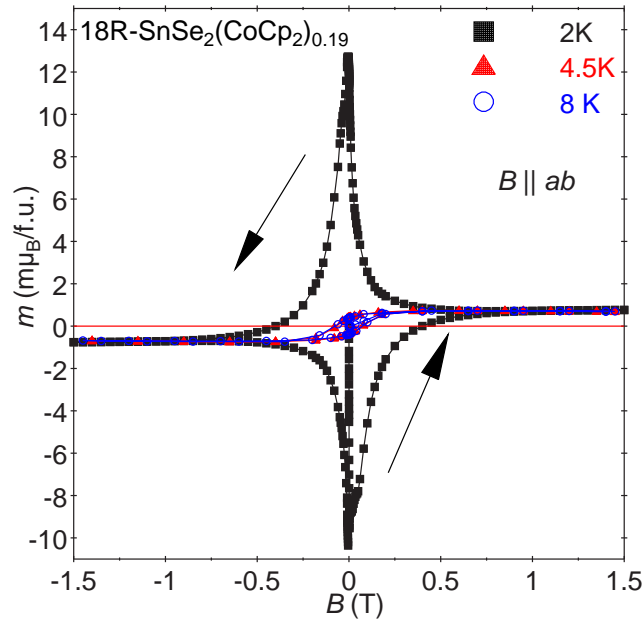


Abb. 4.29: Magnetfeldabhängige Magnetisierungen bei $T = 2\text{ K}$, $T = 4.5\text{ K}$ und $T = 8\text{ K}$ von $18\text{R-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.19}$; die supraleitenden Ebenen ab sind parallel zum Magnetfeld B orientiert.

die Abbildung 4.29. Auch hier ist bei $T = 2\text{ K}$ sowohl Supraleitung bei kleinen Magnetfeldern als auch eine Sättigung von magnetischen Momenten bei hohen Magnetfeldern ersichtlich. Da das System $18\text{R-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.19}$ im Gegensatz zu den Systemen $18\text{R-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.10}$ und $18\text{R-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.206}$ bei dem in der Abbildung gezeigten Magnetfeld von $B = 1.5\text{ T}$ nicht mehr supraleitend ist ($B_{c2||} \approx 0.94\text{ T}$ bei $T = 2\text{ K}$ (vgl. mit Abbildung 4.15 b)), beobachtet man bei der Verringerung des Magnetfeldes keine diamagnetische Magnetisierung aufgrund des „flux creep“-Verhaltens, sondern die paramagnetische Magnetisierung, die für einen harten Typ-II-Supraleiter üblich ist. Die Hysterese bei $T = 4.5\text{ K}$ zeigt zwar Supraleitung, aber keinen zunehmenden Abschirmeffekt bei Erhöhung des Magnetfeldes. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ausrichtung der magnetischen Momente zu einem Paramagnetismus führt, der den Diamagnetismus des Abschirmeffektes unterdrückt. Weiterhin kann aus dem Phasendiagramm des Systems (siehe Abbildung 4.15 b)) das obere kritische Magnetfeld parallel zu den Schichten bei $T = 4.5\text{ K}$ zu $B_{c2||} \approx 0.02\text{ T}$ abgelesen werden. Die Supraleitung ist bei dieser Temperatur weitgehend unterdrückt. Somit wird die Magnetisierung bei hohen Magnetfeldern und den Temperaturen von $T = 4.5\text{ K}$

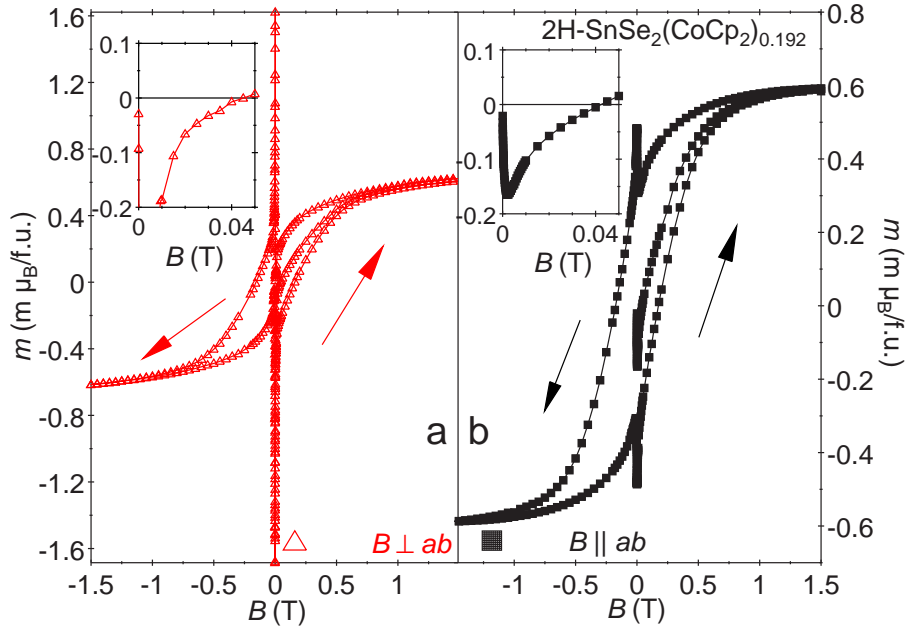


Abb. 4.30: Magnetfeldabhängige Magnetisierungen des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ bei $T=2\text{ K}$ abhängig von der Orientierung der Schichten: a) $B \perp ab$ und b) $B \parallel ab$.

und $T=8\text{ K}$ nur durch die magnetischen Momente bestimmt. Vergleicht man die Magnetisierungen der Systeme $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$ (Abbildung 4.28) und $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$ (Abbildung 4.29) miteinander, stellt man fest, dass durch den potentiell höheren Interkalationsgrad²⁷ im System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$ die Sättigungsmagnetisierung von $0.35\text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ auf $0.72\text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ ansteigt. Dies liegt daran, dass im letztgenannten System mehr Cobaltocen-Moleküle vorliegen, die ihr ungepaartes Elektron nicht mehr an das Wirtsgitter abgegeben haben und somit zu einem geordneten Paramagnetismus führen.

Während die Magnetisierungen der interkalierten 18R-SnSe_2 Wirtsgitter Charakteristika aufweisen, die neben der Sättigungsmagnetisierung hauptsächlich durch das Verhalten eines Typ-II-Supraleiters im Magnetfeld gegeben sind, zeigen die Magnetisierungen der interkalierten 2H-SnSe_2 Wirtsgitter grundsätzlich ein anderes Verhalten.

²⁷Der höhere Interkalationsgrad des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$ wurde im Kapitel 4.7 anhand von Widerstandsdaten nachgewiesen.

Abbildung 4.30 zeigt die Magnetisierung des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ bei $T = 2\text{ K}$ abhängig von der Orientierung der Schichten zum Magnetfeld. Bei kleinen Magnetfeldern (siehe Insets) ist der Einfluss der Supraleitung auf die Magnetisierung anhand des diamagnetischen Response erkennbar. Sind die Schichten senkrecht zum Magnetfeld orientiert, werden die Abschirmströme innerhalb der Schichten induziert (siehe Abbildung 2.6 auf Seite 26). Bei der Orientierung der Schichten parallel zum Magnetfeld werden Abschirmströme erzeugt, die senkrecht zu den Schichten fließen. Die Folge ist eine Ausbildung von stärkeren Abschirmströmen bei der Orientierung $B \perp ab$, die sich in einem ausgeprägteren Meissner-Effekt manifestiert (siehe Insets). Der Übergang von negativer Magnetisierung zu positiver Magnetisierung erfolgt für beide Orientierungen bei ca. $B = 0.04\text{ T}$. Diesen Übergang findet man bei der Hysterese von $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$ bei ca. $B = 0.6\text{ T}$. Da in beide Systeme annähernd gleich viel Cobaltocen interkaliert wurde²⁸, kann man davon ausgehen, dass die Natur (Stapelvariante) des Wirtsgitters (18R vs. 2H) für diesen drastischen Unterschied verantwortlich ist. Bei hohen Magnetfeldern stellt man bei $B \parallel ab$ im Fall des $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ -Systems eine Sättigungsmagnetisierung von $0.6\text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ fest²⁹. Sie ist damit fast doppelt so hoch wie diejenige des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$ ($0.35\text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$). Dies ist ein weiterer starker Hinweis darauf, dass die unterschiedlichen Wirtsgitter für die magnetischen Eigenschaften mitverantwortlich sind. Bei der Orientierung $B \perp ab$ ist bei $B = 1.5\text{ T}$ keine Sättigung der Magnetisierung zu erkennen. Die Orientierung der Cobaltocen-Moleküle, deren C^5 -Symmetrieachsen parallel zu den Schichten ausgerichtet sind und somit eine Vorzugsorientierung besitzen, kann hierfür verantwortlich sein. Ammeter *et al.* [153] finden anhand von ESR-Spektren an orientierten Cobaltocen-Molekülen unterschiedliche g -Werte und somit unterschiedliche magnetische Achsen. Wechselwirken die magnetischen Momente der Cobaltocen-Moleküle untereinander und sind sie so angeordnet, dass sie nicht parallel zum außen angelegten Magnetfeld stehen, werden sie erst durch ein

²⁸Von dem annähernd gleichen Interkalationsgrad kann man ausgehen, da im Kapitel 4.7 anhand der Widerstandsdaten nachgewiesen wurde, dass das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$ tatsächlich einen geringeren Interkalationsgrad bzw. das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.19}$ einen höheren Interkalationsgrad aufweist.

²⁹Dabei ist klar, dass es aufgrund des Pauli-Paramagnetismus nicht zu einer konstanten Magnetisierung bei hohen Magnetfeldern kommen kann.

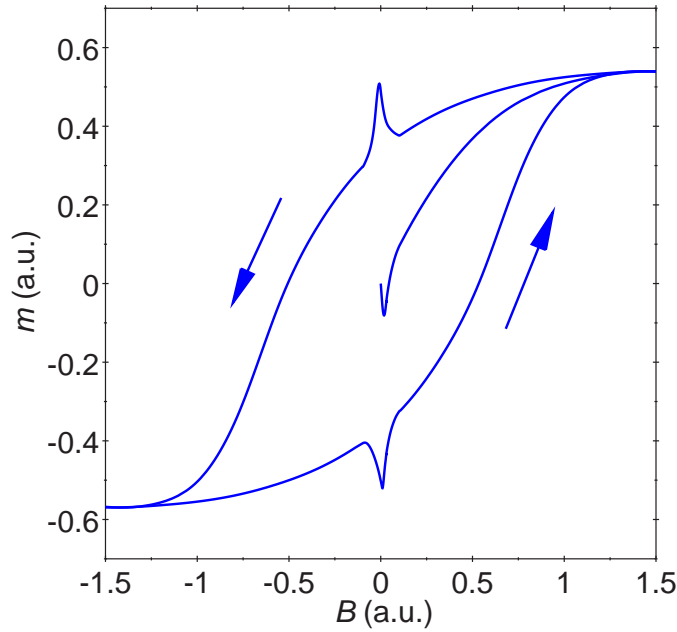


Abb. 4.31: Theoretische Magnetisierung bei auftretender Koexistenz zwischen Supraleitung und Magnetismus.

stärkeres äußeres Magnetfeld ausgerichtet. Die Folge ist, dass die Magnetisierung bei $B \perp ab$ oberhalb von $B = 1$ T weiter ansteigt, während sie bei der Orientierung $B \parallel ab$ bereits konstant ist.

Abbildung 4.31 zeigt eine Addition theoretischer Hysteresekurven eines Ferromagneten und eines Supraleiters 2. Art. Vergleicht man diese dargestellte Koexistenz mit der Magnetisierung des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ für $B \parallel ab$ stellt man eine annähernde Übereinstimmung fest. Bevor näher auf die Ursache des Magnetismus eingegangen wird, wird zunächst untersucht, wie sich diese Koexistenz mit zunehmendem Interkalationsgrad ändert.

Die Abbildung 4.32 repräsentiert die magnetfeldabhängige Magnetisierung des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.20}$ bei $T = 2$ K. Im Inset ist zu sehen, dass die Magnetisierung zwischen 0 G und 4 G negativer wird. Das System ist schwach supraleitend. Bereits bei kleinen Magnetfeldern werden die magnetischen Momente der Cobaltocen-Moleküle ausgerichtet und somit die Supraleitung unterdrückt. Wie bereits im Kapitel 4.6 anhand der Widerstände der interkalierten 2H-Systeme dargelegt wurde, kommt es aufgrund der paramagnetischen Momente zu einer Reduzierung von T_c .

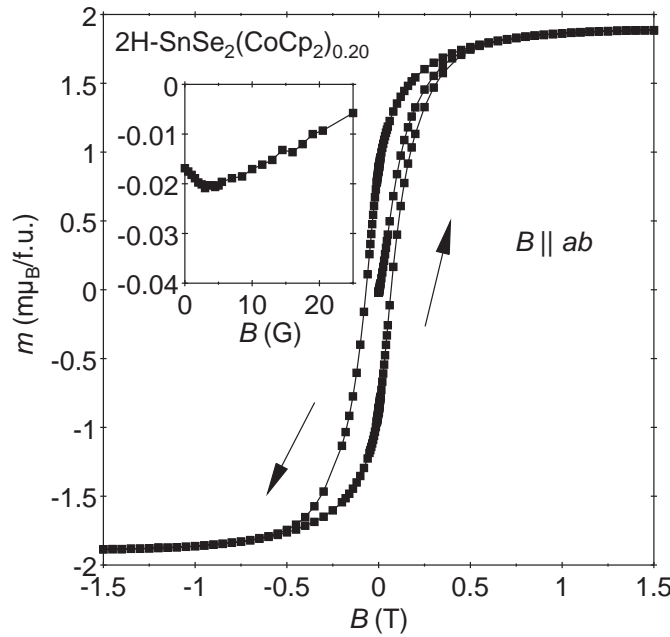


Abb. 4.32: Magnetfeldabhängige Magnetisierung bei $T = 2\text{ K}$ von $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.20}$; die supraleitenden Ebenen ab sind parallel zum Magnetfeld B orientiert.

und zur Unterdrückung der Supraleitung [50, 142]. Die Sättigungsmagnetisierung des Systems beträgt $1.9\text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ Dies ist in Übereinstimmung damit, dass aufgrund des höheren Interkalationsgrades im Vergleich zum System $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.192}$ mehr Cobaltocen-Moleküle ihr ungepaartes Elektron nicht an das Wirtsgitter übertragen haben.

In Abbildung 4.33 ist die Magnetisierung des Systems $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.253}$ dargestellt. Analog zu den anderen Hystereseen der interkalierten 2H-Wirtsgitter ist bei kleinen Magnetfeldern (siehe Inset) Supraleitung erkennbar. Diese ist stärker ausgeprägt als beim zuletzt betrachteten System $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.20}$. Die Sättigungsmagnetisierung beträgt $1.1\text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ Dies ist deutlich weniger als die Sättigungsmagnetisierung des Systems $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.20}$ ³⁰. Wie im Folgenden zu sehen sein wird, bestätigen die Messungen der Suszeptibilität über der Temperatur diese Werte in den Sättigungsmagnetisierungen.

³⁰Eventuell spielt die Probenmorphologie (Kristallinität) ebenfalls eine Rolle bei der Ausbildung der Supraleitung bzw. der Höhe der Sättigungsmagnetisierung.

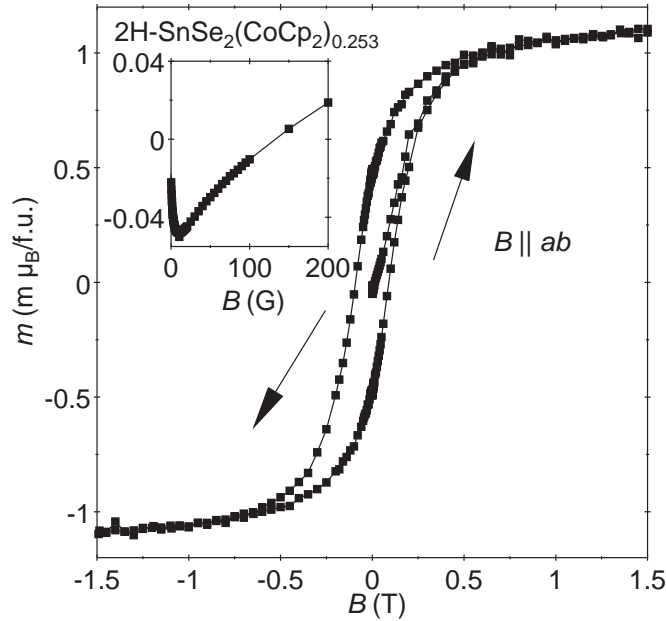


Abb. 4.33: Magnetfeldabhängige Magnetisierung bei $T = 2 \text{ K}$ von $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.253}$; die supraleitenden Ebenen ab sind parallel zum Magnetfeld B orientiert.

Betrachtet man die Magnetisierung des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.258}$, wie sie in Abbildung 4.34 zu sehen ist, erkennt man im Inset keine negative Magnetisierung. Weiterhin steigt die Magnetisierung bereits bei kleinen Magnetfeldern an. Dies steht im Gegensatz zum erwarteten Verhalten der Magnetisierung eines supraleitenden Systems. Durch den hohen Interkalationsgrad von 25.8% wird die Supraleitung durch die magnetischen Momente komplett unterdrückt. Die Sättigungsmagnetisierung beträgt $13 \text{ m}_B/\text{f.u.}$. Dies ist eine deutliche Steigerung im Vergleich zu der Sättigungsmagnetisierung des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.20}$ (siehe 4.32). Da es sich bei allen interkalierten 2H-SnSe_2 Proben um dasselbe Wirtsgitter handelt, kann daraus geschlossen werden, dass das System 2H-SnSe_2 ab einem Interkalationsgrad von ca. 25% gesättigt ist und keine Elektronen mehr vom Donor Cobaltocen ins Leitungsband aufnimmt. Ab diesem Interkalationsgrad kommt es daher zu einem sprunghaften Anstieg in der Sättigungsmagnetisierung. Bei niedrigeren Interkalationsgraden liegen zwar Cobaltocen-Moleküle vor, die ihr Elektron nicht an das Wirtsgitter abgegeben haben, trotzdem kann das System gezwungen werden, Elektronen aufzunehmen. Dies ist ersichtlich, wenn man die Sättigungsmagnetisierungen der Systeme

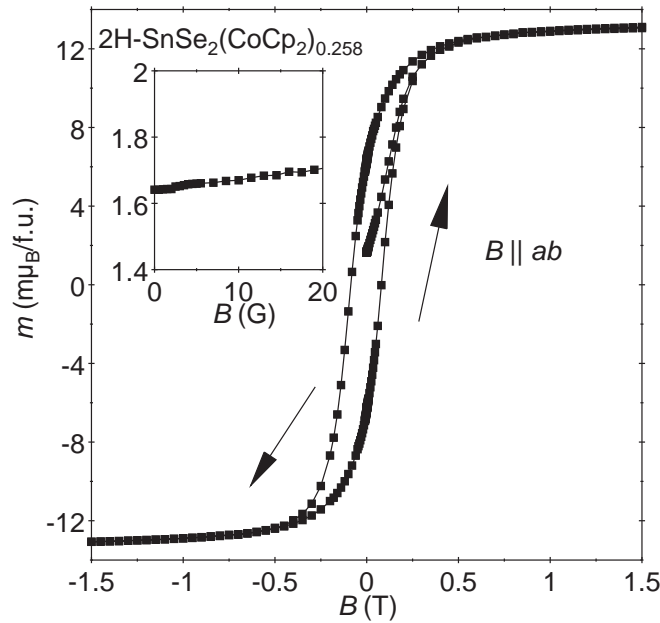


Abb. 4.34: Magnetfeldabhängige Magnetisierung bei $T = 2\text{ K}$ von $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.258}$; die supraleitenden Ebenen ab sind parallel zum Magnetfeld B orientiert.

$2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.192}$ und $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.258}$ vergleicht. Trotz des um 6.6% höheren Interkalationsgrades von $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.258}$ steigt die Sättigungsmagnetisierung nur um $12.2\text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ Wenn zwischen diesen beiden Interkalationsgraden keine Elektronen mehr ins Leitungsband von SnSe_2 abgegeben würden, würde man eine Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung um $66\text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ erwarten.

Die Werte der Sättigungsmagnetisierungen M_{S} der interkalierten 18R- und 2H-Wirtsgitter in Abhängigkeit des Interkalationsgrades an Cobaltocen sind in Abbildung 4.35 aufgetragen. Des Weiteren sind die aus den Widerstandsdaten ermittelten supraleitenden Sprungtemperaturen T_{c} dargestellt. Die Werte wurden mit sinnvollen Fehlerbalken versehen. Dabei entsprechen die Fehlerbalken der T_{c} -Werte der 18R-Systeme der Größe der ausgefüllten Quadrate. Aufgrund der Unterdrückung der supraleitenden Sprungtemperatur in den 2H-Systemen durch die paramagnetischen Cobaltocen-Moleküle wurden hier die Fehlerbalken sehr groß gewählt (nicht-gefüllte Quadrate). Weiterhin sind die im Phasendiagramm dargestellten Werte für die Systeme, für die man durch Widerstandsdaten bzw. Magnetisierungsmessungen klar sagen kann, dass der tatsächlich enthaltene Cobaltocen-Gehalt höher oder

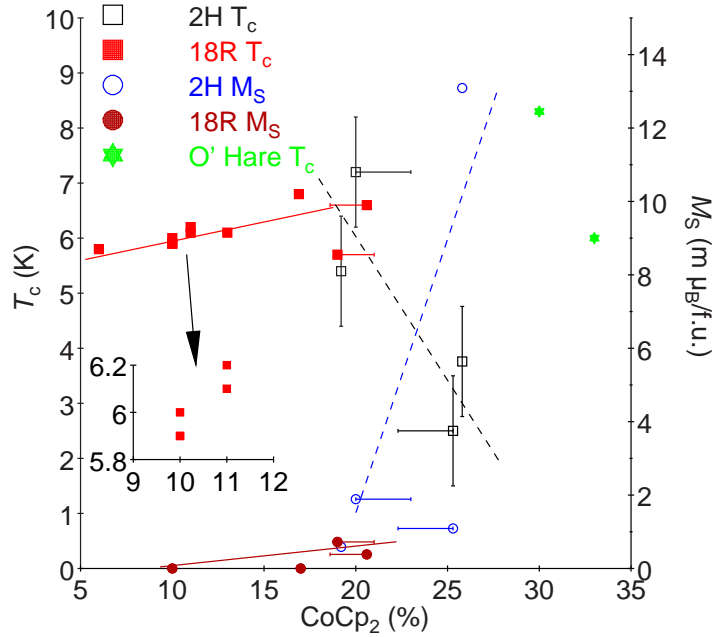


Abb. 4.35: Supraleitende Sprungtemperatur T_c und Sättigungsmagnetisierung M_s der interkalierten 18R- und 2H- SnSe_2 -Systeme in Abhängigkeit des Cobaltocen-Gehalts; Linien sind zur Verdeutlichung eingezeichnet; das Inset zeigt einen vergrößerten Bereich der T_c -Werte zwischen 9% und 12% Interkalationsgrad.

tiefer ist, als der durch die ICP-Analyse bestimmte, mit nur einem Fehlerbalken in eine Richtung versehen worden.

Wie aus der Abbildung 4.35 ersichtlich ist, verschiebt sich die supraleitende Übergangstemperatur T_c beim interkalierten 18R- SnSe_2 -System mit zunehmendem Interkalationsgrad zu höheren Temperaturen. Das 2H- SnSe_2 -System zeigt überraschenderweise und im Widerspruch zu den von O' Hare publizierten Daten eine Abnahme der supraleitenden Übergangstemperatur mit Zunahme an Interkalationsgrad.

An den Werten der Sättigungsmagnetisierungen M_s erkennt man einen leichten Anstieg mit zunehmendem Interkalationsgrad bei den 18R-Wirtsgittern und einen drastischen Anstieg, wenn man Cobaltocen in 2H- SnSe_2 interkaliert. Da der maximale Interkalationsgrad an Cobaltocen in das SnSe_2 -Wirtsgitter ca. 33% beträgt, ist davon auszugehen, dass die Wirtsgitter der 2H- und der 18R-Phase bei diesem maximalen Grad an Interkalation sowohl die gleichen supraleitenden Übergangstemperaturen als auch die gleichen Sättigungsmagnetisierungen aufweisen. Dies kann man im Phasen-

diagramm anhand des Systems $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.19}$ erraten. Wie im Kapitel 4.7 gezeigt wurde, ist vermutlich in dieses System mehr Cobaltocen interkaliert als es die ICP-OES Analyse beim Vergleich mit dem System $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.206}$, das im Phasendiagramm das höchst-interkalierte 18R-Wirtsgitter darstellt, vorschlägt. Aufgrund des höchsten Wertes der Sättigungsmagnetisierung ist die Supraleitung in $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.19}$ unterdrückt und der Wert für T_c liegt weit unterhalb der Linie, die die T_c -Werte der interkalierten 18R-Wirtsgitter verbindet. Die Vermutung liegt sehr nahe, dass die T_c -Werte bei weiterer Erhöhung des Interkalationsgrades in ein 18R-Wirtsgitter sinken und sich an die T_c -Werte der interkalierten 2H-Phasen angleichen. Analog dazu steigen die Sättigungsmagnetisierungen an. Wahrscheinlich spielt die Probenkristallinität ebenso eine Rolle. Diese nimmt bei höheren Interkalationsgraden aufgrund der längeren Interkalationszeiten ab.

Die Werte der supraleitenden Übergangstemperatur bei 30% und 33% CoCp_2 -Gehalt sind Literaturwerte nach O' Hare *et al.* [29, 30]. Betrachtet man diese, läßt sich folgendes sagen. Beide Literaturwerte passen nicht in das Phasendiagramm. Wahrscheinlich ist hierbei der Anteil an Cobaltocen im interkalierten Schichtsystem als zu hoch angegeben worden. O'Hare *et al.* geben an, dass sie als Wirtsgitter die 2H-Phase des Zinndiselenids vorliegen haben. Bei diesen hohen Interkalationsgraden müßten die Sättigungsmagnetisierungen sehr hoch sein. Man kann anhand der Hysteresekurve in Ref. [148] auf keine Sättigungsmagnetisierung schließen, so dass höchstwahrscheinlich das 18R-System mit einem niedrigen Cobaltocen-Gehalt vorlag.

Um die Ursache des Magnetismus in den interkalierten 2H- SnSe_2 -Systemen zu klären, wurden für das System $2\text{H-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.192}$ Hysteresekurven der Magnetisierung bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Sie werden in der Abbildung 4.36 gezeigt. Die magnetfeldabhängigen Magnetisierungen bei $T = 2\text{ K}$, $T = 50\text{ K}$, $T = 100\text{ K}$ zeigen jeweils hysteretisches Verhalten. Die Magnetisierungsmessungen bei $T = 150\text{ K}$ weisen ebenfalls eine geringe Hysterese auf. Bestimmt man die Magnetisierung abhängig vom Magnetfeld bei $T = 200\text{ K}$ (nicht in der Abb. 4.36 dargestellt) und bei $T = 300\text{ K}$ tritt im Rahmen der Messungenauigkeit kein hysteretisches Verhalten mehr auf.

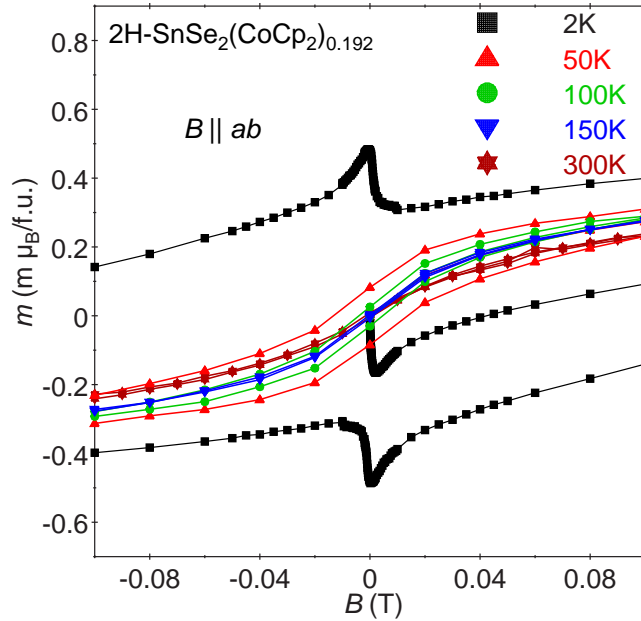


Abb. 4.36: Magnetfeldabhängige Magnetisierungen des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ bei $T = 2\text{ K}$, $T = 50\text{ K}$, $T = 100\text{ K}$, $T = 150\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$.

Dies verdeutlicht die Abbildung 4.37. Sie zeigt die Fläche unter der Hysteresekurve in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen ist die Fläche unter der Magnetisierung im Vergleich zu der Situation für $T \rightarrow 200\text{ K}$ sehr groß.

Anhand der in den $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ -Systemen enthaltenen Elementen ist es prinzipiell vorstellbar, dass bei der Interkalation das magnetische System CoSe_2 entsteht. Aus der Literatur ist bekannt, dass das System CoSe_2 bei ca. $700\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wird [154], während jedoch bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ die Interkalation von SnSe_2 stattfindet. Aufgrund dieser Temperaturunterschiede kann weitgehend ausgeschlossen werden, dass bei der Interkalation CoSe_2 entsteht. Weiterhin kristallisiert CoSe_2 in der kubischen FeS_2 -(Pyrit)-Struktur. Diese steht im Gegensatz zur hexagonalen Cd(I)_2 -Struktur des 2H-SnSe_2 (siehe Ref. [29]; Raumgruppe $P\bar{3}m1$). Dies macht eine Substitution des Sn-Platzes durch Co-Atome in SnSe_2 ebenfalls sehr unwahrscheinlich.

Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Interkalation Cobaltocen thermisch zersetzt wird und einzelne Co-Atome bzw. Cluster an Co-Atomen im System vorliegen. Der Schmelzpunkt von Cobaltocen beträgt $176\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ (Sicherheits-

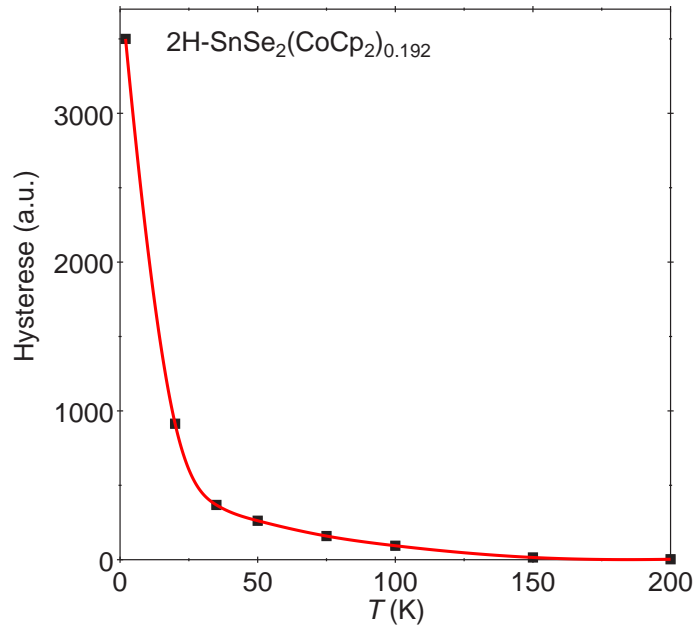


Abb. 4.37: Fläche unter der Hysterese des Systems $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.192}$ abhängig von der Temperatur; die Linie ist zur Verdeutlichung eingezeichnet.

datenblatt von Alfa Aesar). Unterhalb der Temperatur des Schmelzpunktes ist ein Molekül thermisch stabil. Es ist aber denkbar, dass die Aktivierungsenergie für die Zersetzung durch die Interkalation in das Wirtsgitter herabgesetzt wird und somit bereits bei der Interkalationstemperatur von 65 °C Cobaltocen-Moleküle thermisch zersetzt werden. Würden somit Co-Atome im System vorliegen, die für den auftretenden Magnetismus verantwortlich sind, wären in den Magnetisierungen abhängig vom Magnetfeld bei $T = 200\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$ ebenfalls Hysteresen zu erkennen. Guan *et al.* beschreiben das magnetische Verhalten eines eindimensionalen Netzwerkes aus Cobalt-Atomen [155]. Die Magnetisierung dieses Systems zeigt bei $T = 300\text{ K}$ eine deutliche Hysterese, die nicht in den $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ -Systemen auftritt.

Parallel zu den magnetfeldabhängigen Magnetisierungen der interkalierten 2H-SnSe_2 -Systeme sind temperaturabhängige ZFC- und FC-Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt worden. Magnetfeldabhängige ZFC- und FC-Messungen des Systems $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.192}$ zeigt die Abbildung 4.38. Die ZFC-Suszeptibilität bei $B = 100\text{ G}$ ist bei tiefen Temperaturen negativ, da das System supraleitend ist (vgl. Hysterese in Abb. 4.30). Mit zunehmender Temperatur wird die Suszeptibilität höher, erreicht

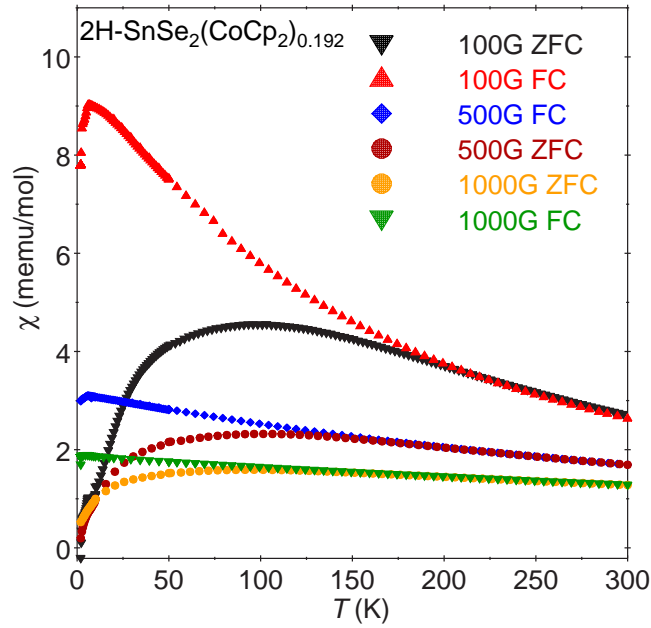


Abb. 4.38: ZFC- und FC-Suszeptibilität über der Temperatur des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ in unterschiedlichen Magnetfeldern.

das Maximum bei ca. $T = 96 \text{ K}$ und flacht dann zu hohen Temperaturen hin ab. Die FC-Suszeptibilität spiegelt ein anderes Verhalten wider. Sie steigt mit abnehmender Temperatur kontinuierlich an und nimmt dann bei der supraleitenden Sprungtemperatur ab. Die ZFC- und FC-Suszeptibilitätsdaten in Magnetfeldern von $B = 500 \text{ G}$ und $B = 1000 \text{ G}$ verhalten sich analog zu den ZFC- und FC-Suszeptibilitätsdaten in $B = 100 \text{ G}$. Das Maximum aller aufgenommenen ZFC-Messungen liegt bei $T = 96 \text{ K}$. Bei höheren Temperaturen zeigen die ZFC- und FC-Suszeptibilität gleiches Verhalten.

Diese Unterschiede in den ZFC- und FC-Suszeptibilitäten weisen auf ein Spinglas-Verhalten hin, das nach einer kurzen Einführung anhand der interkalierten 2H-SnSe_2 -Systeme im Folgenden diskutiert wird.

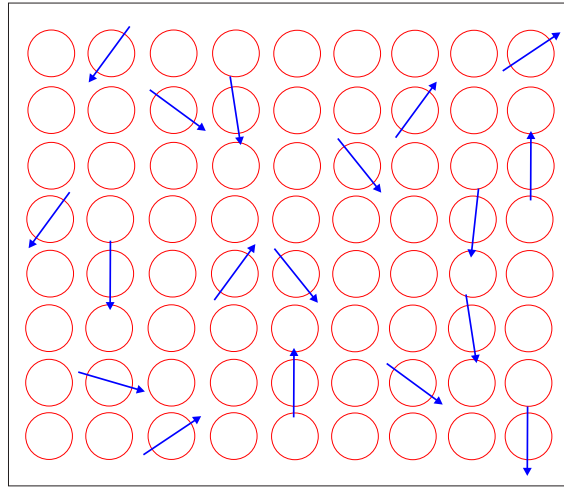


Abb. 4.39: Schematische Darstellung eines Spinglases mit willkürlich verteilten magnetischen Momenten (Pfeile) an den Atompositionen (Kreise).

Exkurs: Spingläser

Als Spinglas bezeichnet man ein System, dessen Atome im Gitter teilweise magnetische Momente tragen. Diese sind willkürlich verteilt und zeigen statistisch in regellose Richtungen [156]. Diese Eigenschaften eines Spinglases werden in der Abbildung 4.39 illustriert. Unterhalb der für ein Spinglas charakteristischen Temperatur T_F wechselwirken Nachbarspins teilweise ferro-, teilweise antiferromagnetisch miteinander, ohne dass es zu einer langreichweitigen Ordnung kommt [156]. Unterhalb dieser Temperatur T_F , die man **F**reezing-Temperatur oder Glastemperatur nennt, sind die magnetischen Momente des Systems eingefroren. Oberhalb der Temperatur verhält sich das System paramagnetisch.

Experimentell kann man Spingläser anhand der ZFC- und FC-Suszeptibilität sowohl gegenüber gewöhnlichem Paramagnetismus als auch gegenüber Ferro-/Antiferromagnetismus abgrenzen. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sind die magnetischen Momente unterhalb der Temperatur T_F in ihren willkürlichen Orientierungen eingefroren. Somit ist die Suszeptibilität eines Spinglases in kleinen externen Magnetfeldern nach ZFC-Sequenzen sehr gering. Wird die Temperatur bei der Messung erhöht, beobachtet man eine Zunahme der Suszeptibilität bis zur Temperatur T_F . Da die Suszeptibilität oberhalb von T_F paramagnetisch ist, nimmt sie zu hohen Temperaturen hin ab. Im Gegensatz zur ZFC-Suszeptibilität zeigen FC-

Suszeptibilitätsmessungen ein anderes Verhalten. Da die magnetischen Momente durch das äußere Magnetfeld ausgerichtet sind, frieren sie nicht unterhalb der Temperatur T_F in ihren willkürlichen Orientierungen ein, sondern sind über eine rein statistische Verteilung hinaus parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet. Die Folge ist eine im Vergleich zur ZFC-Suszeptibilität höhere Suszeptibilität.

Diese Eigenschaften eines Spinglases mit den damit verbundenen charakteristischen experimentellen Suszeptibilitätsverläufen zeigt das System $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ (Abbildung 4.38).

Das wohl am besten geeignete Experiment zum Nachweis eines Spin-Glases ist die Analyse der AC-Suszeptibilität in der Umgebung der Glasktemperatur T_F . Detektiert man den Realteil χ' oder den Imaginärteil χ'' der Suszeptibilität mit unterschiedlichen Frequenzen ν , läßt sich eine Abhängigkeit in ν beobachten: Wird die Frequenz erhöht, steigt die Glasktemperatur an [156].

Abbildung 4.40 zeigt die frequenzabhängigen AC-Suszeptibilitäten nach ZFC des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$. Das Maximum in der Suszeptibilität ist mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen verschoben. Dies wird durch die durchgezogene Linie in der Abbildung verdeutlicht. Allerdings wird mit zunehmender Frequenz auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich schlechter. Der Skin-effekt könnte hierfür verantwortlich sein. Zur Verdeutlichung des Maximums der AC-Suszeptibilität bei $\nu = 100 \text{ Hz}$ wurden die Daten mit einem Fit versehen (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 4.40).

Weiterhin zeigt sich eine leichte Abnahme im Betrag der AC-Suszeptibilität mit Zunahme der Frequenz, wie es für ein Spinglas erwartet wird [156]. Das mit Cobaltocen interkalierte 2H-SnSe_2 -System ist jedoch kein typisches Spinglas. Hierbei würde man in den ZFC-Suszeptibilitätsverläufen ein scharfes Maximum mit einer definierten Spitze erwarten. Die in der Abbildung 4.40 zu sehenden breiten Maxima mit einem Temperaturintervall von $\Delta T \approx 50 \text{ K}$ sprechen dafür, dass die lokalen magnetischen Momente in $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ nicht bei derselben Glasktemperatur einfrieren. Dieses Szenario ist nur denkbar, wenn die magnetischen Momente an den Cobalt-Atomen nicht dieselbe chemische Umgebung besitzen³¹ und somit durch

³¹Eine turbostratische Verkippung der SnSe_2 -Schichten könnte hierfür verantwortlich sein.

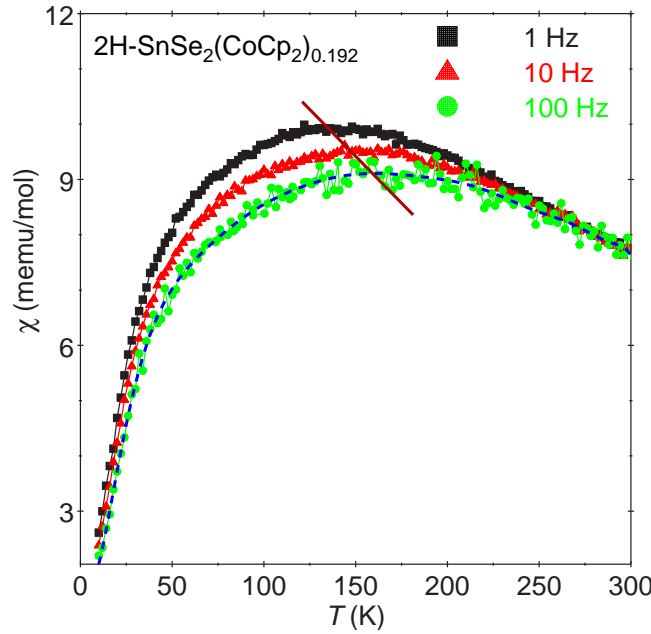


Abb. 4.40: Frequenzabhängige AC-Suszeptibilität nach ZFC des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$.

das äußere Magnetfeld unterschiedlich stark beeinflusst werden können. Hierzu sind weitere Untersuchungen, welche die lokale chemische Umgebung der Cobaltocen-Moleküle analysieren wie Festkörper-NMR Studien (Kooperation mit M. Presnitz) im Gange, die jedoch nicht mehr Bestandteil dieser Arbeit sind.

Eine weitere Eigenschaft eines Spinglases ist die Zunahme der Glasktemperatur T_F bei der Zunahme der Anzahl magnetischer Momente des Systems. Anhand der Magnetisierung über dem Magnetfeld des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.20}$ (siehe Abbildung 4.32) konnte gezeigt werden, dass dieses System mehr magnetische Momente besitzt, als das System $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ (Abbildungen 4.30 und 4.38). Dies bestätigt sich anhand der in Abbildung 4.41 dargestellten ZFC- und FC-Suszeptibilität des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.20}$. Vergleicht man diese mit der ZFC- und FC-Suszeptibilität des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ (Abb. 4.38) stellt man fest, dass sich das Maximum der ZFC-Suszeptibilität bei $B = 100$ G durch die Zunahme der magnetischen Momente zu höherer Temperatur ($T_F \approx 260$ K) verschoben hat. Außerdem nimmt das Maximum in den ZFC-Suszeptibilitäten mit zunehmendem Magnetfeld in der Temperatur ab. Dies ist konsistent mit einem zu erwarteten Verhalten.

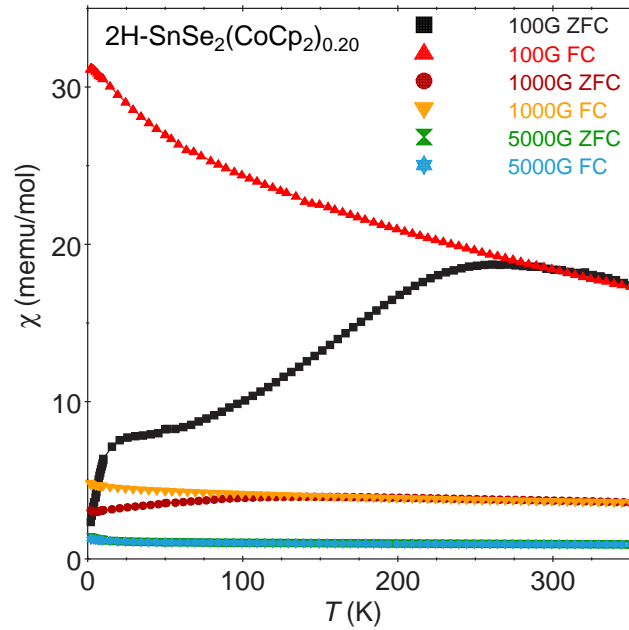


Abb. 4.41: ZFC- und FC-Suszeptibilität über der Temperatur des Systems $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.20}$ in unterschiedlichen Magnetfeldern.

ten eines Spinglases und wird in Abbildung 4.43 verdeutlicht. Weiterhin ist anhand der FC-Suszeptibilität in $B = 100 \text{ G}$ bei tiefen Temperaturen eine höhere Suszeptibilität zu erkennen ($\chi = 31 \text{ memu/mol}$) als beim System $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.192}$ ($\chi = 9 \text{ memu/mol}$ bei T_c). Dies ist konform mit einer Erhöhung der magnetischen Momente, wie schon durch Vergleich der Hysteresen beider Systeme (Abb. 4.30 und 4.32) durch die Sättigungsmagnetisierungen bestimmt wurde.

Vergleicht man die Suszeptibilitäten der Systeme mit den höchsten Interkalationsgraden $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.253}$ und $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.258}$ miteinander, die in den Abbildungen 4.42 a) und 4.42 b) zu sehen sind, erkennt man eine weitere Zunahme der Glastemperatur T_F . Im System $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.253}$ beträgt die Temperatur $T_F \approx 315 \text{ K}$. Das System $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.258}$ besitzt eine approximierte Glastemperatur von 360 K bei $B = 500 \text{ G}$. Weiterhin stellt man beim Vergleich beider Systeme eine Zunahme der FC-Suszeptibilität bei der Zunahme an magnetischen Momenten fest. Die FC-Suszeptibilität in $B = 100 \text{ G}$ bei $T = 2 \text{ K}$ von $2\text{H-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.253}$ beträgt $\chi = 19 \text{ memu/mol}$. Diejenige des mit 25.8% Cobaltocen interkalierten Systems beträgt $\chi = 64 \text{ memu/mol}$.

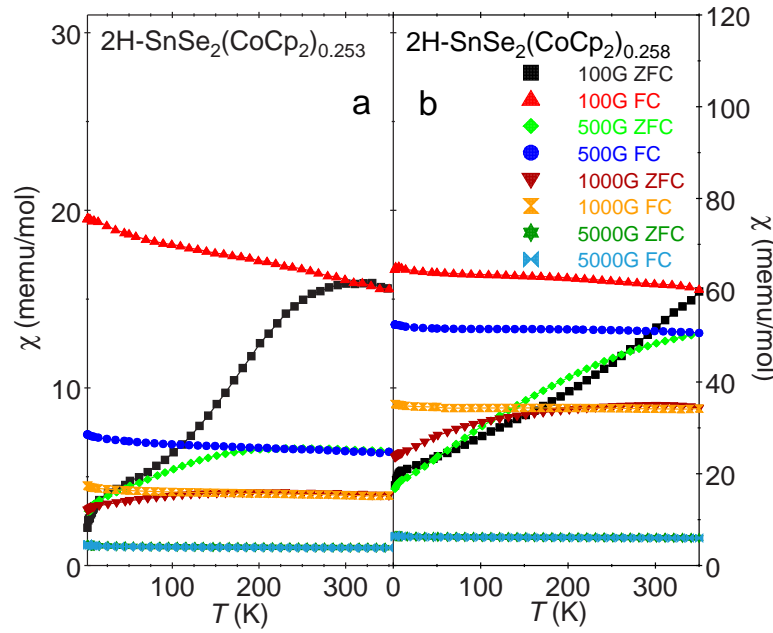


Abb. 4.42: ZFC- und FC-Suszeptibilität über der Temperatur der Systeme a) $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.253}$ und b) $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.258}$ in unterschiedlichen Magnetfeldern.

Wie bereits angedeutet, sinkt die Glasktemperatur T_F bei der Erhöhung des Magnetfeldes. Abbildung 4.43 zeigt die Abhängigkeit der Glasktemperatur T_F vom Magnetfeld und Interkalationsgrad. Anhand der Abbildungen 4.38-4.42 wurde verdeutlicht, dass T_F mit der Zunahme an magnetischen Momenten ansteigt, so dass bei dem System $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.258}$ in der ZFC-Suszeptibilität bei $B = 100\text{ G}$ kein T_F bestimmbar ist (siehe Abbildungen 4.42 b) und 4.43). Wird das Magnetfeld erhöht, sinkt T_F bei allen interkalierten 2H-SnSe_2 Systemen, außer bei $2\text{H-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.192}$.

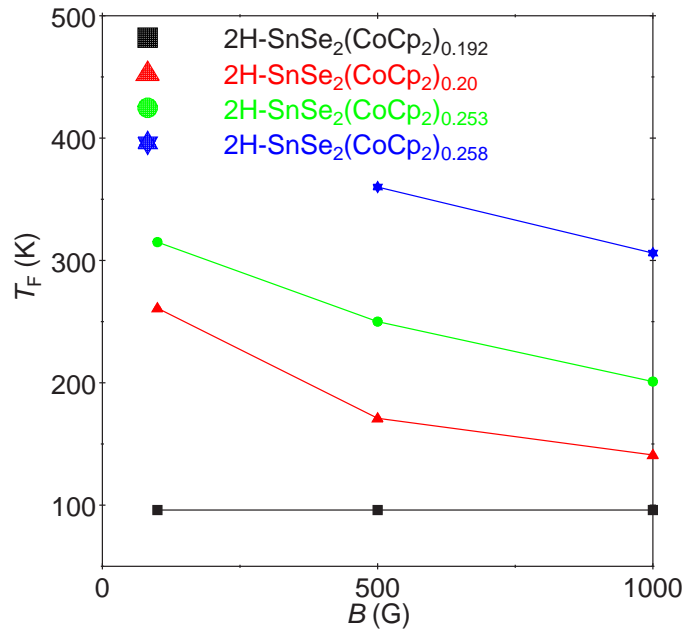


Abb. 4.43: Abhängigkeit der Glastemperatur T_F vom Magnetfeld und Interkalationsgrad.

4.11 Spezifische Wärme

Analog zur Bestimmung der spezifischen Wärme von keramischem MTO (siehe Kapitel 3.7) ist die spezifische Wärme von interkaliertem SnSe_2 ermittelt worden.

Die spezifische Wärme ist eine hervorragend geeignete Methode, um zu untersuchen, ob ein System Oberflächensupraleitung zeigt, oder ob die gesamte Probe supraleitend wird. Hierbei ist darauf zu achten, dass aus Gründen des Messaufbaus die supraleitenden Ebenen der Probe bei jeder Messung senkrecht zum äußeren Magnetfeld orientiert sind. Abbildung 4.44 zeigt die spezifische Wärme des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$, die in einem externen Magnetfeld von $B = 1 \text{ T}$ ($\gg B_{c2\perp} = 0.064 \text{ T}$) gemessen wurde, um die Supraleitung zu unterdrücken. Die spezifische Wärme des Systems wurde mit Debye- und Einstein-Koeffizienten für die Gitterschwingungen parametrisiert. Analog zur Beschreibung der Gitterschwingungen des zweidimensionalen Systems keramisches MTO (siehe Kapitel 3.7) schlägt eine Ermittlung der Phononenanteile in der spezifischen Wärme durch rein dreidimensionale Schwingungen fehl. Durch eine Parametrisierung der Gitterschwingungen durch 80% drei-

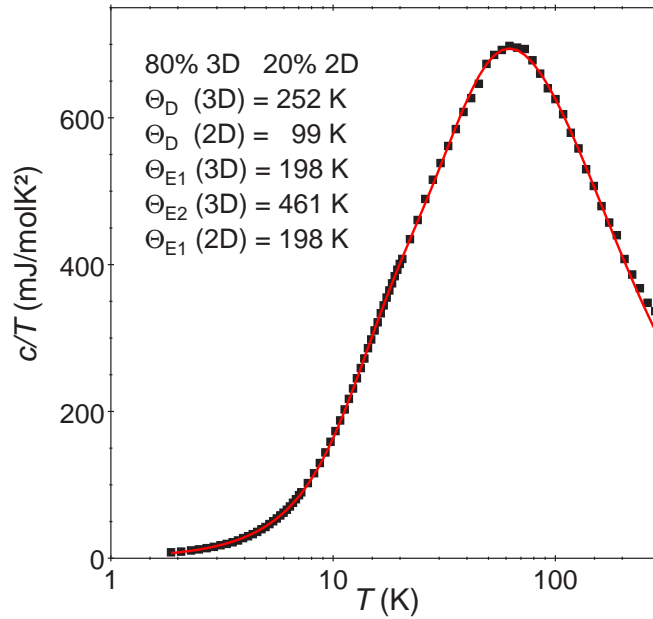


Abb. 4.44: C/T -Auftragung der spezifischen Wärme über die Temperatur des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ bei $B = 1$ T; die supraleitenden Ebenen ab sind senkrecht zum Magnetfeld B orientiert; die Linie durch die Datenpunkte ist ein Fit, der sowohl die Gitterschwingungen als auch die elektronische spezifische Wärme in Form einer Sommerfeld-Konstanten beinhaltet.

und 20% zweidimensionaler Anteile lässt sich der Anstieg in der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen beschreiben. Dabei wurde für die dreidimensionalen eine Debye-Temperatur von $\Theta_D(3D) = 252$ K und für die zweidimensionalen Beiträge eine Debye-Temperatur von $\Theta_D(2D) = 99$ K bestimmt. Weiterhin sind die Gitterschwingungen für hohe Temperaturen durch drei Einstein-Terme, zwei für die dreidimensionalen, $\Theta_{E1}(3D) = 198$ K und $\Theta_{E2}(3D) = 461$ K und einer für die zweidimensionalen Phononenbeiträge $\Theta_{E1}(2D) = 198$ K beschrieben worden. Außerdem wurde eine Sommerfeld-Konstante von $(1.9 \pm 0.1) \text{ mJ/molK}^2$ ermittelt. Sowohl die Gitterschwingungen als auch die Sommerfeld-Konstante sind in dem Fit durch die Datenpunkte enthalten. Durch Vergleich mit dem rein zweidimensionalen System keramisches MTO fällt auf, dass das interkalierte SnSe_2 trotz des Schichtcharakters des Systems weniger zweidimensionale Gitterschwingungsbeiträge aufweist.

Trotz des dreidimensionalen Charakters der Gitterschwingungen ist offensichtlich, dass der Ladungstransport hauptsächlich zweidimensional ist und somit auch die

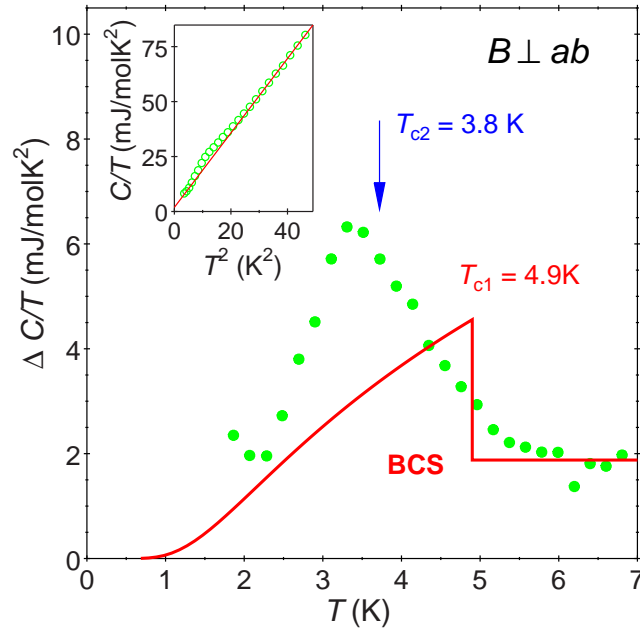


Abb. 4.45: Elektronische Beiträge $\Delta C/T$ über die Temperatur des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ bei $B = 0.2 \text{ mT}$; die supraleitenden Ebenen ab sind senkrecht zum Magnetfeld B orientiert; Inset: Spezifische Wärme geteilt durch die Temperatur C/T über dem Quadrat der Temperatur.

Sommerfeld-Konstante zweidimensional beschreibbar sein muss. Theoretisch kann man die zweidimensionale Sommerfeld-Konstante γ^{2D} mit folgender Beziehung, die aus Wanka *et al.* [60] entnommen wurde, bestimmen:

$$\gamma^{2D} = (\pi/2)(k_B/\hbar^2)m^*V_M^{2D} \quad (4.4)$$

Setzt man für die erhöhte Elektronenmasse m^* die Elektronenmasse m_e und für das molare Volumen in zwei Dimensionen $V_M^{2D} = 3.813 \cdot 3.813 \text{ \AA}^2/\text{mol}$ (siehe Kapitel 4.4) ein, erhält man für die zweidimensionale Sommerfeld-Konstante $\gamma^{2D} = 2.1 \text{ mJ/molK}^2$. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert.

Abbildung 4.45 zeigt den elektronischen Anteil in der spezifischen Wärme $\Delta C/T$ bei $B = 0.2 \text{ mT}$ nachdem der Anteil der Gitterschwingungen von der spezifischen Wärme abgezogen wurde. Der Anteil der Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme

gegenüber dem elektronischen Anteil ist im Inset über dem Quadrat der Temperatur zur Verdeutlichung dargestellt.

Der elektronische Anteil zeigt unterhalb von $T = 6$ K eine Erhöhung. Dies steht im Einklang zu elektrischen Transportmessungen (siehe Abbildung 4.11) und den Suszeptibilitätsdaten (siehe Abbildungen 4.23 und 4.24), bei denen $T_{c1} = 6$ K als oberer supraleitender Übergang erkennbar ist. Dieser obere supraleitende Übergang wurde zum Vergleich mit dem Mühlischlegel-Fit [157, 158] für die Beschreibung des supraleitenden Übergangs innerhalb der BCS-Theorie dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, erhält man dabei ein $T_{c1} = 4.9$ K. Dieser Wert ist ein Mittelwert der beiden Werte aus den Transportmessungen parallel und senkrecht zu Schichten anhand derer der Hauptabfall im Widerstand erkennbar ist. Berechnet man die Entropie-Bilanz des Mühlischlegel-Fits erhält man $S = 10$ mJ/molK. Die gesamte Entropie $S = \int \Delta C/T dT = 20$ mJ/mol K unterhalb von T_{c1} ergibt den doppelten Wert. Dies spricht für einen zweiten supraleitenden Übergang, der in Übereinstimmung mit dem unteren supraleitenden Übergang bei $T_{c2} = 3.3$ K ist, der anhand der Widerstands- und der Suszeptibilitätsdaten ermittelt wurde. Somit kann durch die spezifische Wärme gezeigt werden, dass das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ zwei supraleitende Übergänge zeigt, bei denen die gesamte Probe supraleitend wird.

4.12 Diskussion und Zusammenfassung

Das mit Cobaltocen interkalierte Schichtmaterial SnSe_2 weist vielfältige physikalische Eigenschaften wie z.B. die Supraleitung auf. In der Dissertation konnte gezeigt werden, dass diese Eigenschaften nicht nur vom Interkalationsgrad abhängen, sondern auch auf der Polytypie des Wirtsgitters (18R oder 2H) beruhen. Anhand der temperaturabhängigen Widerstände konnte dargelegt werden, dass die Werte der spezifischen Widerstände der 18R- SnSe_2 -Systeme bei Raumtemperatur geringer sind, als diejenigen der 2H- SnSe_2 -Systeme. Weiterhin zeigen erstere auch eine weniger stark ausgeprägte Ladungsdichtewelle (CDW) als die 2H- SnSe_2 -Systeme. Eine Abhängigkeit der CDW vom Interkalationsgrad konnte jedoch nicht festgestellt werden. Somit stellen die Phänomene der Supraleitung und der Ladungsdichtewelle keine konkurrierenden Effekte in den interkalierten SnSe_2 -Systemen dar, vielmehr koexistieren sie miteinander.

Messungen des elektrischen Transports parallel und senkrecht zu den Ebenen für das System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ führten zu dem Schluss, dass die Anisotropie knapp oberhalb des supraleitenden Übergangs $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \equiv \alpha_{\text{NL}} \approx 250$ beträgt. Ein Vergleich mit dem verwandten System $\text{TaS}_2(\text{Pyridin})_{0.5}$ zeigt, dass die Anisotropie in $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ im Rahmen der bisher gemessenen Werte liegt.

Der Widerstand des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ zeigt bei tiefen Temperaturen eine Stufe, die auf zwei supraleitende Übergänge hinweist. Bei der oberen supraleitenden Übergangstemperatur von $T_{c1} = 6 \text{ K}$ setzt die Supraleitung in den Ebenen ein, der Widerstand sinkt aber nicht auf Null. Diese Besonderheit kann mit Hilfe der Perkolationstheorie beschrieben werden (siehe Kapitel 4.7). Ein zweiter supraleitender Übergang ist bei $T_{c2} = 3.3 \text{ K}$ beobachtbar. Hier koppeln die Schichten miteinander und somit setzt die Supraleitung senkrecht zu den Schichten ein. Die hohe Anisotropie des Systems ist für die beiden supraleitenden Übergänge verantwortlich: Eine Bestimmung der anisotropen oberen kritischen Magnetfelder mit Hilfe der WHHM-Theorie und der anschließenden Berechnung der anisotropen Ginzburg-Landau-Kohärenzlängen führte zu dem Schluss, dass das System $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ bei $T = 3 \text{ K}$ eine Anisotropie von $B_{c2\parallel}/B_{c2\perp} \equiv \alpha_{\text{SL}} \geq 500$ besitzt und bei $T = 0 \text{ K}$

$\alpha_{\text{SL}} \approx 100$ beträgt. Dieses ungewöhnliche Verhalten konnte dadurch interpretiert werden, dass zwischen den beiden supraleitenden Übergängen die Supraleitung auf die Ebenen begrenzt ist, das System somit ein quasi-zweidimensionaler Supraleiter ist. Dies ist damit konsistent, dass die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge senkrecht zu den Ebenen kleiner ist als der Schichtabstand. Die sich daraus ergebenden zwei supraleitenden Übergänge sind nicht nur anhand von elektrischen Transportmessungen erkennbar, sondern können ebenso durch die Suszeptibilitätsmessungen und die spezifischen Wärmemessungen nachgewiesen werden.

Wird der Interkalationsgrad in 18R-SnSe_2 sukzessive erhöht, nimmt $T_{\text{c}1}$ zu, während $T_{\text{c}2}$ unterdrückt wird. Dies ist in Übereinstimmung mit der Abnahme der Anisotropie mit steigendem Interkalationsgrad und kann unter Zuhilfenahme des Staging-Modells [145] beschrieben und mit Hilfe der B - T -Phasendiagramme für die Supraleitung erklärt werden (siehe Kapitel 4.7): Eine Berechnung der anisotropen Kohärenzlängen zeigt, dass das 18R-SnSe_2 -System mit einem Interkalationsgrad von ca. 19 % nahezu isotrop ist und somit dreidimensionale Supraleitung aufweist (siehe Tabelle 4.5 auf Seite 131).

Bei der Messung der temperaturabhängigen Suszeptibilität von $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ unterhalb von $T_{\text{c}1}$ tritt ein paramagnetischer Meissner-Effekt (PME) auf. Dieser Effekt, der bis dato nur in FC-Suszeptibilitäten experimentell nachweisbar war und als solcher in der Literatur bekannt war, existiert in interkaliertem SnSe_2 auch in Suszeptibilitätsmessungen nach ZFC-Sequenzen. In der Literatur werden die beiden Modelle, die den PME erklären könnten, kontrovers diskutiert. Das Modell von Koshelev *et al.* geht davon aus, dass die Oberfläche der Probe für den Effekt verantwortlich ist [72]. Der im System $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ auftretende Wohleben-Effekt ist jedoch analog zum supraleitenden Verhalten der Probe anisotrop. In Folge dessen beobachtet man einen stark ausgeprägten PME parallel zu den Schichten und einen durch das äußere Magnetfeld leicht zu unterdrückenden PME senkrecht zu den Schichten. Aufgrund der ausgeprägten Anisotropie des Wohleben-Effektes kann eindeutig ausgeschlossen werden, dass die Oberfläche des Systems für diesen Effekt ausschlaggebend verantwortlich ist. Weiterhin zeigen spezifische Wärmemessungen, dass die supraleitenden Übergänge des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ durch eine

Mühlschlegel-Anpassung [157] beschrieben werden können, das System also Supraleitung im Einklang mit der BCS-Theorie aufweist. Hiermit läßt sich belegen, dass das System Volumen-Supraleitung zeigt und somit zusammen mit der auftretenden anisotropen Supraleitung auszuschließen ist, dass der PME in $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ durch einen Oberflächen-Effekt dominiert wird.

Das von Sigrist und Rice erstellte Modell vom Auftreten spontaner paramagnetischer Momente unterhalb der Übergangstemperatur T_c erklärt den paramagnetischen Meissner-Effekt dagegen als konkurrierendes Konzept durch das Vorliegen von d -Wellen Symmetrie in Hochtemperatursupraleitern. Obwohl vieles darauf hindeutet, dass der paramagnetischen Meissner-Effekt in interkaliertem SnSe_2 durch das Modell von Sigrist und Rice zu beschreiben ist, ist bis dato unklar, ob das mit Cobaltocen interkalierte 18R-SnSe_2 ein d -Wellen-Supraleiter oder ein s -Wellen-Supraleiter ist. Denkbar ist ein Zusammenhang des paramagnetischen Meissner-Effektes und der Anisotropie des Systems (siehe Kapitel 4.8). Hinweise darauf ergeben sich aus den Suszeptibilitätsdaten des Systems $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.206}$ (siehe Abbildung 4.25). Sie zeigen einen geringer ausgeprägten paramagnetischen Meissner-Effekt. Durch das entwickelte Phasendiagramm kann belegt werden, dass die Anisotropie des Systems im Vergleich zu $18\text{R-SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_{0.1}$ viel geringer ist. Zukünftige theoretische Untersuchungen über die Ursache des paramagnetischen Meissner Effektes in interkaliertem 18R-SnSe_2 sind von sehr großem Interesse.

Schließlich zeigt es sich, dass bei hohem Interkalationsgrad ($\approx 20\%$) in 18R-SnSe_2 nicht alle interkalierten Cobaltocen-Moleküle ihr ungepaartes Elektron an das Wirtsgitter abgegeben haben. Die Folge sind lokale magnetische Momente, die deutlich bei den magnetfeldabhängigen Magnetisierungen anhand der Sättigungsmagnetisierung zu erkennen sind.

Die interkalierten 2H-SnSe_2 -Systeme besitzen beim Vergleich zu den 18R-SnSe_2 -Systemen mit demselben Interkalationsgrad eine deutlich höhere Anzahl lokalisierter magnetischer Momente. Da diese beim elektrischen Transport als Streuzentren wirken, weisen die 2H-SnSe_2 -Systeme niedrigere Übergangstemperaturen T_c auf. Magnetfeldabhängige Magnetisierungen und temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen geben starke Hinweise darauf, dass es sich bei den interkalierten 2H-SnSe_2 -

Systemen um Spingläser handelt. Analog zu den 18R-SnSe₂-Systemen steigen die Sättigungsmagnetisierungen mit Zunahme des Interkalationsgrades an. Gleichzeitig erhöht sich die Glastemperatur T_F , die ein Spinglas charakterisiert. Weiterhin zeigen die Suszeptibilitätsdaten die für ein Spinglas-Verhalten symptomatischen Unterschiede in den ZFC- und FC-Sequenzen. Diese Hinweise auf ein Spinglas-Verhalten werden durch frequenzabhängige AC-Suszeptibilitätsmessungen, die charakteristisch für ein Spinglas sind, untermauert.

Das SnSe₂-Schichtsystem ist ein ausgezeichnetes Benchmarksystem für die Forschung an quasi-zweidimensionaler Supraleitung. Durch die Interkalation können sowohl die Staging-Varianten als auch der Elektronenübertrag auf das Wirtsgitter gezielt variiert werden. Dieses selbst kann ebenfalls im Hinblick auf Schichtstapelvarianten (18R bzw. 2H) variiert werden. Die auftretende Koexistenz zwischen der Supraleitung und des Magnetismus kann in zukünftigen Studien durch Einsatz von verschieden-artigen Donor-Molekülen ausgiebig untersucht werden.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die elektronischen Strukturen der zweidimensionalen (2D) Hybridmaterialien keramisches MTO und $\text{SnSe}_2 \cdot (\text{CoCp}_2)_x$ untersucht. Bei keramischem MTO lag das besondere Augenmerk darauf, die ungewöhnlichen anisotropen physikalischen Eigenschaften dieses zweidimensionalen metallorganischen Oxids zu analysieren. Der ausgeprägte 2D-Charakter dieses Hybridmaterials zeigt sich bereits bei Röntgenbeugungsstudien durch systematische Auslöschungen von Bragg-Intensitäten mit den Miller-Indizes $l \neq 0$, als auch durch die Asymmetrie der Reflexprofile. Beide Phänomene weisen darauf hin, dass diese metallorganische Keramik lediglich innerhalb der *ab*-Ebenen eine langreichweitige Ordnung ausbildet. Die 2D-Elementarzelle wird dabei von $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Ebenen aufgespannt und ist im Einklang mit der zweidimensionalen quadratischen Raumgruppe $p4mm$. Die metallzentrierten Methylgruppen der Monomereinheit $\text{CH}_3\text{-ReO}_3$ fungieren als Abstandhalter zwischen den 2D- $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ Schichten und verhindern eine dreidimensionale chemische Vernetzung und damit die 3D-Strukturierung und Fernordnung zwischen den Schichten. Der 2D-Charakter ist auch durch Untersuchungen zur spezifischen Wärme nachweisbar: Demnach besteht der Gitterbeitrag zu 75% aus Phononen mit zweidimensionalen, und nur zu 25% aus Phononen mit 3D-Schwingungscharakteristika. Auch der elektrische Transport bei hohen Temperaturen ist zweidimensional und kann durch ein Fermi-Flüssigkeits-Modell beschrieben werden. Bei der charakteristischen Temperatur T_{\min} , die durch das Widerstandsminimum definiert ist, wechselt der Widerstand vom metallischen in ein isolierendes $\ln(1/T)$ -Verhalten. Hierfür sind magnetische $\text{Re}^{\text{VI}}(d^1)$ Streuzentren in der nicht-magnetischen $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Matrix verantwortlich. Das Altshuler-Aronov-Modell, welches sowohl die Unordnung aufgrund der partiellen magnetischen Streuzentren, als auch die Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt, beschreibt dieses isolierende $\ln(1/T)$ -Verhalten im Wider-

stand. Durch die Interkalation des organischen Donormoleküls TTF in die keramische MTO-Matrix wird das isolierende Verhalten im Widerstand bei tiefen Temperaturen verstärkt. Dies ist konsistent mit der Zunahme an magnetischen Streuzentren, bestätigt durch Suszeptibilitätsmessungen und ESR-Untersuchungen. Interkaliert man den Elektronenakzeptor SbF_3 in die keramische MTO-Matrix, nehmen die magnetischen Streuzentren geringfügig ab und das metallische Verhalten dominiert bis zu tieferen Temperaturen. Ein resultierendes Phasendiagramm der charakteristischen Temperatur T_{\min} gegenüber der Elektronen-Donor/-Akzeptor-Konzentration zeigt hohe Ähnlichkeiten mit solchen von Hochtemperatursupraleitern. Zum Vergleich wurde das Modell von Altshuler und Aronov auch zur Beschreibung des Widerstandsverhaltens des mit Zn dotierten Hochtemperatursupraleiters $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$ angewandt. Hier zeigt sich eine bemerkenswerte Analogie zum temperaturabhängigen Widerstand von keramischem MTO, obwohl nun *nicht-magnetische* Zn-Zentren in einer *magnetischen* $\{\text{CuO}_2\}_\infty$ -Matrix als Streuzentren fungieren. Bei keramischem MTO liegen dagegen *magnetische* $\text{Re}^{\text{VI}}(d^1)$ -Zentren in der *nicht-magnetischen* $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Matrix als Streuzentren vor. Durch dieses Ergebnis könnte die Diskussion über den Streumechanismus in dotierten Hochtemperatursupraleitern wieder ange-regt werden.

Aufgrund der inhärenten Leitfähigkeit und der zweidimensionalen Charakteristika dieses keramischen Polymers, ist keramisches MTO ein ausgezeichneter Kandidat zur Interkalation und somit zur Modifikation der elektronischen Eigenschaften. Durch die Ähnlichkeiten mit den dotierten Hochtemperatursupraleitern könnte sogar durch die Interkalation von starken Elektronenakzeptoren ein neuer metallorganischer Supraleiter entdeckt werden.

Weiterhin konnte bei der Herstellung der in der vorliegenden Dissertation erforschten keramischen MTO-Systeme interkaliert mit dem organischen Donor-Molekül Tetrathiafulvalen (TTF) gezeigt werden, dass die Auto-Polymerisation des keramischen MTO auch die Co-Polymerisation des Tetrathiafulvalens bewirkt [23]. TTF polymerisiert normalerweise weder unter Zuhilfenahme von typischen Radikalstartern noch mit MTO in wässrigen Lösungen. Darüber hinaus wurde entdeckt, dass Reaktionen von keramischem MTO mit aliphatischen Aminen und Ammoniak nicht zu Basenad-

dukten wie beim Monomer MTO führen, sondern zu Interkalationsprodukten, die den Interkalaten schichtartig-aufgebauter Dichalkogenide entsprechen [24]. Schließlich weist keramisches MTO mit Aminen des Typs $R^1R^2\text{-CH-NH}_2$ Reaktionen auf, die MTO nicht zeigt: Cyclohexylamine reagieren mit keramischem MTO zu Iminen des Typs $R^1R^2\text{-C=N-CHR}^1R^2$. Aktivierte Re=O -Bindungen des keramischen MTO sind hierfür wahrscheinlich verantwortlich [23].

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die supraleitenden Eigenschaften des mit Cobaltocen interkalierten Dichalkogenid-Systems $\text{SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_x$ untersucht. Dabei zeigte es sich, dass die supraleitenden Eigenschaften des Systems nicht nur vom Interkalationsgrad an Cobaltocen, sondern auch von der jeweiligen Staging-Variante und der Polytypie des Wirtsgitters (18R oder 2H) abhängen.

Bei niedrigem Interkalationsgrad (ca. 10 % Cobaltocen) in das 18R- SnSe_2 Wirtsgitter erhält man das hoch anisotrope System $18\text{R-SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.1}$, das eine Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge senkrecht zu Schichten besitzt, die kleiner als der gemittelte Schichtabstand von 7.9 \AA ist. Somit ist eine quasi-zweidimensionale Supraleitung vorhanden. Wird der Cobaltocen-Gehalt erhöht, sinkt die Anisotropie, bis beim System $\text{SnSe}_2\cdot(\text{CoCp}_2)_{0.19}$ isotrope dreidimensionale Supraleitung erreicht wird (siehe Tabelle 4.5 auf Seite 131). Während die interkalierten 18R- SnSe_2 -Systeme obere kritische Magnetfelder von bis zu $B_{c2} = 6.4 \text{ T}$ aufweisen, stellt man fest, dass die Supraleitung in den mit Cobaltocen interkalierten 2H- SnSe_2 -Systemen bereits durch Magnetfelder von $B_{c2} = 0.02 \text{ T}$ unterdrückt wird. Diese großen Unterschiede bei den oberen kritischen Magnetfeldern lassen sich dadurch erklären, dass die 2H- SnSe_2 -Systeme lokale magnetische Momente aufweisen, die beim elektrischen Transport als Streuzentren fungieren. Die Folge ist eine Unterdrückung der Supraleitung. Die lokalen magnetischen Momente sind anhand der magnetfeldabhängigen Magnetisierung und der temperaturabhängigen Suszeptibilität zu erkennen. Die Magnetisierung zeigt Merkmale, die bei kleinen Magnetfeldern einen harten Typ-II-Supraleiter charakterisieren und bei hohen Magnetfeldern eine Sättigungsmagnetisierung aufweisen. Die DC-Suszeptibilitäten weisen in den ZFC- und FC-Sequenzen Unterschiede auf, die typisch für ein Spinglas-Verhalten sind. Steigt der Interkalationsgrad und so-

mit auch die lokalen magnetischen Momente in den 2H-SnSe₂-Systemen an, nimmt die Glastemperatur T_F , die ein Spinglas charakterisiert, zu. Zusammen mit den beobachteten frequenzabhängigen AC-Suszeptibilitäten sprechen diese Charakteristika eindeutig für ein Spinglas-Verhalten.

Weiterhin tritt innerhalb der Supraleitung des anisotropen Systems SnSe₂·(CoCp₂)_{0.1} ein ungewöhnlicher paramagnetischer Meissner-Effekt (PME) auf. Dieser Effekt, der auch Wohleben-Effekt genannt wird, wird in den in der Literatur beschriebenen Systemen nur in FC-Suszeptibilitäten beobachtet. Im Rahmen dieser Dissertation konnte gezeigt werden, dass der PME in 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.1} auch in den ZFC-Sequenzen auftritt und durch temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen nachgewiesen werden kann. Die in der Literatur kontrovers diskutierten Modelle zur Erklärung des paramagnetischen Meissner-Effektes sehen entweder vor, dass das paramagnetische Verhalten unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur T_c von der Oberfläche der Probe abhängt oder alternativ einen Volumen-Effekt darstellt. Ersteres Modell konnte für die Entstehung des PME ausgeschlossen werden, da der paramagnetische Meissner-Effekt analog zur Supraleitung des Systems anisotrop ist. Weiterhin kann es den PME in ZFC-Suszeptibilitätsmessungen nicht erklären. Schließlich kann die Oberfläche der Probe sowohl für die Supraleitung als auch für den PME keine entscheidende Rolle spielen, da man anhand spezifischer Wärmemessungen Volumen-Supraleitung nachweisen kann, die durch eine Mühlischlegel-Anpassung [157] im Rahmen der BCS-Theorie beschrieben werden kann.

Das von Sigrist und Rice [71] entworfene Modell zur Erklärung des paramagnetischen Meissner-Phänomens als Volumen-Effekt geht davon aus, dass spontane paramagnetische Momente unterhalb von T_c auftreten. Dieses Modell berücksichtigt die vorliegende $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie in Hochtemperatursupraleitern. Dieses Modell kann somit das Auftreten des PME im Gegenteil zum Oberflächen-Modell nach Koshelev *et al.* [72] auch bei ZFC-Suszeptibilitätsmessungen erklären. Bis dato ist es unklar, ob das System 18R-SnSe₂·(CoCp₂)_{0.1} ein d -Wellen-Supraleiter oder ein s -Wellen-Supraleiter ist. Dadurch bleibt es fraglich, ob das Modell von Sigrist und Rice auf das interkalierte SnSe₂ angewandt werden kann. Weitere theoretische Untersuchungen hierzu wären von sehr großem Interesse.

Durch diese Arbeit konnte gezeigt werden, dass die interkalierten metallorganischen Hybride keramisches MTO und SnSe_2 höchst interessante Ähnlichkeiten zur elektronischen Natur von Hochtemperatursupraleitern aufweisen. Bei keramischem MTO erkennt man diese Gemeinsamkeiten zu dotierten Hochtemperatursupraleitern anhand des Phasendiagramms und des elektrischen Transports. SnSe_2 zeigt wie $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ eine hohe Anisotropie in den supraleitenden Eigenschaften und den paramagnetischen Meissner-Effekt.

Durch vielfältige Interkalationsmöglichkeiten stellen die Systeme keramisches MTO und SnSe_2 ausgezeichnete Kandidaten für die Grundlagenforschung an zweidimensionalen Systemen dar. Keramisches MTO könnte dabei durch die Interkalation von starken Elektronen-Akzeptoren supraleitend werden. Dadurch würde ein d -Wellen-Supraleiter geschaffen, der weder auf magnetische $\{\text{CuO}_2\}_\infty$ -Ebenen wie die Kuprat-supraleiter noch auf $\{\text{CoO}_2\}_\infty$ -Ebenen wie das erst kürzlich entdeckte Natrium-Cobaltoxyhydrat $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ [7] angewiesen ist. Bei der Interkalation in das SnSe_2 -Schichtsystem kann das Staging und somit die Anisotropie gezielt verändert werden. Durch den Elektronenübertrag auf das Wirtsgitter entsteht eine Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus, die in zukünftigen Studien durch den Einsatz molekularer Magneten und Elektronenakzeptoren $(\text{CNS}_3)_2^{2+}$ systematisch verändert und somit genauer untersucht werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] W. A. Little, Phys. Rev. **134**, A1416 (1964).
- [2] V. L. Ginzburg, Soviet Phys. JETP Engl. Transl. **47**, 2318 (1964).
- [3] H. M. McConnell, B. M. Hoffman, D. D. Thomas und F. R. Gamble, Proc. Nat. Sci. U.S. **54**, 371 (1965).
- [4] J. A. Woolam und R. B. Soloano, Mat. Sci. Eng. **31**, 289 (1977).
- [5] J. G. Bednorz und K. A. Müller , Z. f. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [6] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang und C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [7] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian und T. Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
- [8] R. E. Schaak, T. Klimczuk, M. L. Foo und R. J. Cava, Nature **424**, 527 (2003).
- [9] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya und H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006).
- [10] P. Grant, Nature **453**, 1000 (2008).
- [11] J. A. Wilson, J. F. DiSalvo und S. Mahajan, Adv. Phys. **24**, 117 (1975).
- [12] A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **86**, 4382 (2001).
- [13] G. Eickerling, Dissertation, Augsburg, 2006.
- [14] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, J. Organomett. Chem. **372**, 351 (1989).

- [15] W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **1**, 382 (1990).
- [16] C. Helbig, R. Herrmann, F. Mayr, E.-W. Scheidt, K. Tröster, J. Hanns, H.-A. Krug von Nidda, G. Heymann, H. Huppertz und W. Scherer, Chem. Commun., 4071 (2005).
- [17] A. W. Sleight und J. L. Gillson, Solid State Commun. **4**, 601 (1966).
- [18] W. A. Herrmann, R. W. Fischer und W. Scherer, Adv. Mater. **4**, 653 (1992).
- [19] W. Wachter, Dissertation, TU München, 1996.
- [20] C. Helbig, Dissertation, Augsburg, 2008.
- [21] R. Miller, C. Helbig, G. Eickerling, R. Herrmann, E.W. Scheidt und W. Scherer, Physica B, **359-361**, 448 (2005).
- [22] R. Miller, E. W. Scheidt, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr, R. Herrmann, W. Scherer, H.-A. Krug von Nidda, V. Eyert und P. Schwab, Phys. Rev. B **73**, 165113 (2006).
- [23] R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, C. Hauf, R. Miller, F. Mayr, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt und W. Scherer, Inorg. Chim. Acta **359**, 4779 (2006).
- [24] A. H. Thompson, F. R. Gamble und R. F. Köhler, Jr., Phys. Rev. B **5**, 2811 (1972).
- [25] F. A. S. Al-Alamy und A. A. Balchin, J. Cryst. Growth **38**, 221 (1977).
- [26] R. H. Friend und A. D. Yoffe, Adv. Phys. **36**, 1 (1987).
- [27] F. R. Gamble, F. J. DiSalvo, R. A. Klemm und T. H. Geballe, Science **168**, 568 (1970).
- [28] V. Vescoli, L. Degiorgi, H. Berger und L. Forró, Phys. Rev. Lett. **81**, 453 (1998).
- [29] D. O'Hare, Chemical Society Reviews **21**, 121 (1992).

- [30] C. A. Formstone, E. T. FitzGerald, D. O'Hare, P. A. Cox, M. Kurmoo, J. W. Hodby, D. Lillicrap und M. Goss-Custard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **6**, 501 (1990).
- [31] J. H. Ammeter, N. Oswald und R. Bucher, *Helv. Chim. Acta* **58**, 671 (1975);
J. H. Ammeter und J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **57**, 678 (1972).
- [32] P. Svedlindh, K. Niskanen, P. Norling, P. Nordblad, L. Lundgren, B. Loennberg, T. Lundstroem, *Physica C* **162-164**, 1365 (1989).
- [33] L. Landau und I. Pomeranchuk, *Phys. Z. Sowjetunion* **10**, 639 (1936).
- [34] M. Kaveh und N. Wiser, *Adv. Phys.* **33**, 257 (1984).
- [35] J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **121**, 942 (1961).
- [36] V. A. Chaplik, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **60**, 1845 (1971).
- [37] A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 489 (1980).
- [38] B. Levy, M. Sinvani und A. J. Greenfield, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1822 (1979).
- [39] G. Krill, *Solid State Comm.* **9**, 1065 (1971).
- [40] C. C. Tsuei, A. Gupta, und G. Koren, *Physica* **161C**, 415 (1989).
- [41] Y. Hidaka und M. Suzuki, *Nature* **338**, 635 (1989).
- [42] P. B. Allen, W. E. Picket und H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **37**, 7482 (1988).
- [43] S. Martin, M. Gurvitch, C. E. Rice, A. F. Hebard, P. L. Gammel, R. M. Fleming, und A. T. Fiory, *Phys. Rev. B* **39**, 9611 (1989).
- [44] N. F. Mott, *Phil. Mag. Lett.* **64**, 211 (1991).
- [45] P. W. Anderson und Z. Lou, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 132 (1988).
- [46] C. Y. Xing, W. Y. Lai, W. P. Su und C. S. Ting, *Solid State Commun.* **65**, 1319 (1988).

- [47] H. K. Onnes, Comm. Leiden **120b**, (1911).
- [48] W. Meissner und R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [49] V. L. Ginzburg und L. D. Landau, Sov. Phys. JETP, **20**, 1064 (1950).
- [50] W. Buckel, R. Kleiner, *Supraleitung*, 6. Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim **2004**
- [51] H. Welker, Z. Phys. **114**, 525 (1939).
- [52] W. Heisenberg, Z. Naturforsch. **2a**, 185 (1947).
- [53] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
- [54] J. Bardeen, Phys. Rev. **80**, 567 (1950).
- [55] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [56] L. N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
- [57] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani und J. Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).
- [58] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith und N. T. Skipper, Nature Physics **1**, 39 (2005).
- [59] S. Wanka, D. Beckmann, J. Wosnitza, E. Balthes, D. Schweitzer, W. Strunz und J. H. Keller, Phys. Rev. B **53**, 9301 (1996).
- [60] S. Wanka, J. Hagel, D. Beckmann, J. Wosnitza, J. H. Schlueter, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter und G. L. Gard, Phys. Rev. B **57**, 3084 (1998).
- [61] S. Foner und E. J. McNiff, Phys. Lett. **A45**, 429 (1973).
- [62] R. C. Morris und R. V. Coleman, Phys. Rev. B **7**, 991 (1973).
- [63] D. E. Prober, M. R. Beasley und R. E. Schwall, Phys. Rev. B **15**, 5245 (1977).
- [64] V. L. Ginzburg und D. A. Kirzhnits, *High-temperature superconductivity*, Plenum Publishing, New York, **1982**, S. 236.

- [65] R. R. Hake, Phys. Rev. **158**, 356 (1967).
- [66] K. Maki, Physics **1**, 21 (1964).
- [67] A. M. Clogston, Phys. Rev. Lett. **9**, 266 (1962).
- [68] N. R. Werthamer, E. Helfand und P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [69] E.-W. Scheidt, Disseration, FU Berlin, 1990.
- [70] W. Braunisch, N. Knauf, V. Kateav, S. Neuhausen, A. Gruetz, A. Kock, B. Roden, D. Khomskii und D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. **68**, 1908 (1992).
- [71] M. Sigrist und T. Rice, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 4283 (1992); Reviews of Modern Physics **67**, 503 (1995).
- [72] A. E. Koshelev und A. I. Larkin, Phys. Rev. B **52**, 13559 (1995).
- [73] V. V. Moshchalkov, X. G. Qui und V. Bruyndoncz, Phys. Rev. B **55**, 11793 (1997).
- [74] J. Magnusson, E. Papadopoulou, P. Svedlindh und P. Nordblad, Physica C **297**, 317 (1998).
- [75] P. Kostić, B. Veal, A. P. Paulikas, U. Welp, V. R. Todt, C. Gu, U. Geiser, J. M. Williams, K. D. Carlson und R. A. Klemm, Phys. Rev. B **53**, 791 (1996).
- [76] D. J. Thompson, M. S. M. Minhaj, C. E. Wenger und J. T. Chen, Phys. Rev. Lett. **75**, 529 (1995).
- [77] R. Lucht, H. von Löhneysen, H. Claus, M. Kläser und G. Müller-Vogt, Phys. Rev. B **52**, 9724 (1995).
- [78] M. S. Li, Physics Reports-Review Section of Physics Letters **376**, 133 (2003).
- [79] L. N. Bulaevski et al., Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **25**, 314 (1977).
- [80] B. T. Spivak und S. A. Kivelson, Phys. Rev. B **43**, 3740 (1991).

- [81] A. K. Geim, S. V. Dunonos, J. G. S. Lok, M. Henini, J. C. Maan, *Nature* **398**, 144 (1998).
- [82] T. M. Rice und M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **55**, 14647 (1997).
- [83] P. Kostić, B. Veal, A. P. Paulikas, U. Welp, V. R. Todt, C. Gu, U. Geiser, J. M. Williams, K. D. Carlson und R. A. Klemm, *Phys. Rev. B* **55**, 14649 (1997).
- [84] P. Monceau, N. P. Ong und A. M. Portis, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 602 (1976).
- [85] E. Canadell und M. H. Whangbo, *Chem. Rev.* **91**, 965 (1991).
- [86] J. A. Wilson und A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [87] R. L. Withers und J. A. Wilson, *J. Phys. C* **19**, 4809 (1986).
- [88] G. Wesler und A. M. Woolley, *J. Phys. C* **9**, 1185 (1976); J. A. Wilson, *Phys. Rev. B* **15**, 5748 (1977).
- [89] T. M. Rice und G. K. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 120 (1975).
- [90] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **8**, 3719 (1973).
- [91] J. R. Beattie und P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **18**, 2318 (1979).
- [92] W. A. Herrmann, W. Scherer, R. W. Fischer, J. Blümel, M. Kleine, W. Mertin, R. Gruehn, J. Mink, H. Boysen, C. C. Wilson, R. M. Ibberson, L. Bachmann, und M. Mattner, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3231 (1995).
- [93] H. S. Genin, K. A. Lawler, R. Hoffmann, W. A. Herrmann, R. W. Fischer, und W. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3244 (1995).
- [94] J. Mink, G. Keresztury, A. Stirling, und W. A. Herrmann, *Spectrochim. Acta* **50A**, 2039 (1994).
- [95] R.W. Fischer, Dissertation, TU München, 1994.
- [96] S. E. Barnes, *Adv. Phys.* **30**, 801 (1981).

- [97] A. Voigt, U. Abram, R. Böttcher, U. Richter, J. Reinhold und R. Kirmse, *Chem. Phys.* **253**, 171 (2000).
- [98] J. F. Gibson, G. M. Lack, K. Mertis und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **15**, 1492 (1976).
- [99] J. S. Hwang, K. J. Lin und C. Tien, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1 (1997).
- [100] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas und R. B. Zubeck, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 205 (1972).
- [101] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenburg, **2001**
- [102] A. R. Williams, J. Kübler und C. D. Gelatt, Jr., *Phys. Rev. B* **19**, 6094 (1979).
- [103] V. Eyert, *Int. J. Quantum Chem.* **77**, 1007 (2000).
- [104] W. Scherer, P. Sirsch, Dmitry Shorokhov, M. Tafipolsky, G.S. McGrady und Emanuel Gullo, *Chem. Eur. J.* **9**, 6057 (2003)
- [105] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).

- [106] G. F. Giuliani und J. J. Quinn, Phys. Rev. B **26**, 4421 (1982).
- [107] P. Fournier, P. Mohanty, E. Maiser, S. Darzens, T. Venkatesan, C. J. Lobb, G. Czjzek, R. A. Webb und R. L. Greene, Phys. Rev. Lett. **81**, 4720 (1998).
- [108] G. S. Boebinger, Y. Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa und S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **77**, 5417 (1996).
- [109] S. Ono, Y. Ando, T. Murayama, F. F. Balakirev, J. B. Betts und G. S. Boebinger, Phys. Rev. Lett. **85**, 638 (2000).
- [110] K. Segawa und Y. Ando, Phys. Rev. B **59**, R3948 (1999).
- [111] K. Karpińska, M. Z. Cieplak, S. Guha, A. Malinowski, T. Skośkiewicz, W. Plesiewicz, M. Berkowski, B. Boyce, T. R. Lemberger und P. Lindenfild, Phys. Rev. Lett. **84**, 155 (2000).
- [112] J. Bobroff, W.A. MacFarlane, H. Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin und J.-F. Marucco, Phys. Rev. Lett. **83**, 4381 (1999).
- [113] F. Rullier-Albenque, H. Alloul und R. Tourbot, Phys. Rev. Lett. **87**, 157001 (2001).
- [114] Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, T. Kimura und K. Kishio, Phys. Rev. Lett. **75**, 4662 (1995).
- [115] X. G. Luo, X. H. Chen, X. Liu, R. T. Wang, C. H. Wang, L. Huang, L. Wang und Y. M. Xiong, Supercond. Sci. Technol. **18**, 234 (2005).
- [116] C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. **79**, 1535 (1997).
- [117] D. L. Cox und A. Zawadowski, Adv. Phys. **47**, 599 (1998).
- [118] B. L. Altshuler und A. G. Aronov in *Electron–Electron Interaction in Disordered Systems* ed. by A. L. Efros und M. Pollak (North–Holland, Amsterdam, 1985).

- [119] P. Schwab und R. Raimondi, Eur. Phys. J. B **30**, 5 (2002).
- [120] P. Schwab und R. Raimondi, Ann. Phys. (Leipzig) **12**, 471 (2003).
- [121] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin und V. M. Vinokur, Phys. Rev. B **70**, 205120 (2004).
- [122] R. N. Bhatt, P. Wölfle und T. V. Ramakrishnan, Phys. Rev. B **32**, 569 (1985).
- [123] P. Day, M. Rosseinsky, K. Prassides, W. I. F. David, O. Moze und A. Soper, Solid State Phys. **20**, L429 (1987).
- [124] M. Schossmann, F. Marsiglio und J. P. Carbotte, Phys. Rev. B **36**, 3627 (1987).
- [125] G. A. Spiering, E. Revolinky und D. J. Beerntsen, J. Phys. Chem. Solids **27**, 525 (1966).
- [126] G. Domingo, R. S. Itoga und C. R. Kannewurf, Phys. Rev. **143**, 536 (1969).
- [127] B. L. Evans, R. A. Hazelwood, Appl. Phys. **2**, 1507 (1969).
- [128] D. O'Hare, H.V. Wong, S. Hazell und J. W. Hodby, Adv. Mater. **4**, 658 (1992).
- [129] D. O'Hare, J. S. O. Evans, P. J. Wisemann und K. Prout, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30**, 1156 (1991).
- [130] M. B. Dines, Science **188**, 1210 (1975).
- [131] H. Eicher, Phys. Rev. A **40**, 1637 (1989).
- [132] S. Altmannshofer, unpublizierte Ergebnisse.
- [133] J. A. Kaduk, Acta Cryst. B **58**, 370 (2002); H. Behrens, P. Luksch, Acta Cryst. B **62**, 993 (2006).
- [134] STOE & Cie GmbH Darmstadt, Deutschland.
- [135] R. Miller, S. Altmannshofer, E. W. Scheidt, M. Herzinger, C. Gold, F. Mayr, D. Einzel und W. Scherer, arXiv:0806.1663.

- [136] V. Eyert, persönliche Mitteilung, 2008
- [137] R. M. White und T. H. Geballe, *Long Range Order in Solids*, Academic Press, New York, **1979**, S. 300.
- [138] C. Berthier, P. Molinié und D. Jérôme, Solid State Commun. **18**, 1393 (1976).
- [139] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer und J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **60**, 2194 (1988).
- [140] R. Micnas, J. Ranninger und S. Robaszkiewicz, Phys. Rev. B **36**, 4051 (1987).
- [141] F. J. Di Salvo, R. Schwall, T. H. Geballe, F. R. Gammble und J. H. Osiecki, Phys. Rev. Lett. **27**, 310 (1971).
- [142] B. T. Matthias, H. Sulh und E. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. **1**, 92 (1958).
- [143] W. K. Kwok, U. Welp, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort, H. H. Wang, A. M. Kini, J. M. Williams, D. L. Stupka, L. K. Montgomery und J. E. Thompson, Phys. Rev. B **42**, 8686 (1990).
- [144] E. Bauer, H. Kaldarar, R. Lackner, H. Michor, W. Steiner, E.-W. Scheidt, A. Galatanu, F. Farabelli, T. Wazumi, K. Kumagai und M. Feuerbacher, Phys. Rev. B **76**, 014528 (2007).
- [145] M. S. Dresselhaus, Physics Today **37**, 60 (1984).
- [146] G. A. Scholz und R. F. Frindt, Mater. Res. Bull. **15**, 1703 (1980).
- [147] N. Daumas und A. Herold, C. R. Acad. Sci. Ser. C **268**, 373 (1969).
- [148] C. A. Formstone, M. Kurmoo, E. T. FitzGerald, P. A. Cox und D. O'Hare, J. Mater. Chem. **1**, 51 (1991).
- [149] C. A. Formstone, E. T. FitzGerald, P. A. Cox und D. O'Hare, Inorg. Chem. **29**, 3860 (1990).
- [150] M. Sigrist, persönliche Mitteilung.

- [151] D. Zola, M. Polichetti, C. Senatore, T. Di Matteo und S. Pace, *Physica C* **372-376**, 1823 (2002).
- [152] A. Ibarz, E. Ruiz und S. Alvarez, *J. Mater. Chem.* **8**, 1893 (1998).
- [153] J. H. Ammeter und J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **57**, 678 (1972).
- [154] S. Furuseth, A. Kjekshus und A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2325 (1969).
- [155] M. Guan, J. Sun, C. Gao, X. Li und Z. Xu, *Chem. Phys. Chem.* **8**, 2182 (2007).
- [156] J. A. Mydosh, *Spin glasses: An experimental introduction*, Taylor & Francis, London, **1993**.
- [157] B. Mühlischlegel, *Z. Phys.* **155**, 313 (1959).
- [158] D. Einzel, *J. Low Temp. Phys.* **130**, 493 (2003).

Liste der Publikationen

- [1] R. Miller, S. Altmannshofer, E. W. Scheidt, M. Herzinger, C. Gold, F. Mayr, D. Einzel und W. Scherer, arXiv:0806.1663.
- [2] S. Altmannshofer, E. Herdtweck, F. H. Köhler, R. Miller, R. Mölle, E.-W. Scheidt, W. Scherer und C. Train, Chem. Eur. J. **14**, 8013 (2008).
- [3] H.-M. Sommerfeldt, Ch. Meermann, M. G. Schrems, K. W. Törnroos, R. J. Miller, E.-W. Scheidt, W. Scherer and R. Anwander, Dalton Trans. **14**, 1899 (2008).
- [4] B. Wisser, C. Meyer, A.-Ch. Chamayou, R. Miller, W. Scherer and Ch. Janiak, CrystEngComm. **10**, 447 (2008).
- [5] R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, C. Hauf, R. Miller, F. Mayr, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt, W. Scherer, Inorganica Chimica Acta **359**, 4779 (2006).
- [6] M. C. Ridgway, G. Azevedo, R. G. Elliman, W. Wesch, C. J. Glover, R. Miller, D. Llewellyn, G. J. Foran, J. L. Hansen, A. Nylandsted Larsen, Nucl. Instr. Meth. B **242**, 121 (2006).
- [7] R. Miller, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr, R. Herrmann, W. Scherer, H.-A. Krug von Nidda, V. Eyert und P. Schwab, Phys. Rev. B **73**, 165113 (2006).

[8] E.-W. Scheidt, R. Miller, Ch. Helbig, G. Eickerling, F. Mayr, R. Herrmann, P. Schwab und W. Scherer Physica B, **378-380**, 1132 (2006).

[9] R. Miller, Ch. Helbig, G. Eickerling, R. Herrmann, E.-W. Scheidt und W. Scherer Physica B, **359-361**, 448 (2005).

[10] M. C. Ridgway, G. de M. Azevedo, R. G. Elliman, G. de M. Glover, D. Llewellyn, R. Miller, W. Wesch, G. J. Foran, J. Hansen, A. Nylandsted-Larsen, Phys. Rev. B, **71**, 094107/1-6 (2005).

Danksagung

Ich danke meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer, für die Möglichkeit, die Promotion am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften durchführen zu dürfen, für seine große Hilfsbereitschaft bei Fragestellungen und für die wissenschaftlichen Diskussionen, aus denen immer wieder neue Impulse für diese Arbeit entstanden.

Bei Herrn Prof. Dr. Fritz Kühn bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt, dafür, dass er immer für mich Zeit hatte, wenn ich mit Fragestellungen zu ihm kam, für die tolle Zusammenarbeit und für die einmalige Betreuung, die ich mir hätte nicht besser vorstellen können.

Meiner Kollegin Frau Sandra Altmannshofer danke ich für die tolle gemeinsame Zeit im Büro und für die Herstellung der Proben.

Für sein großes Engagement beim Messen vieler spezifischer Wärme- und Widerstands-Daten danke ich dem Techniker Willi Tratz.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Georg Eickerling für die vielen Hilfestellungen und die tolle gemeinsame Zeit im Arbeitskreis.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Diplomanden, Dok-

toranden, Bachelor- und Masterstudenten, Herrn Christian Helbig, Herrn Dr. Peter Sirsch, Herrn Benjamin Rohrmoser, Herrn Tilman Göttner, Frau Bettina Schwendinger, Herrn Christian Gold, Herrn Manuel Presnitz, Herrn Christoph Hauf, Herrn Michael Herzinger, Herrn Florian Reiner, Herrn Ludwig Peyker und Frau Verena Herz. Hierbei möchte ich mich vor allem bei den Doktoranden und ehemaligen Diplomanden der Arbeitsgruppe Hartmann Herrn Dieter Himsl, Herrn Simon Kullmann, Herrn Dirk Jung, Herrn Oliver Tangermann und Herrn Sebastian Kunz für die zahlreichen Abwechslungen bedanken.

Dem Privatdozenten Herrn Dr. Rudolf Herrmann gilt mein Dank, da er viele Proben hergestellt hat und mir sehr bei chemischen Fragen geholfen hat.

Für die Durchführung der Elementaranalyse und der IPC-Analyse gilt mein Dank der Technikerin Andrea Mohs.

Dem Dipl.-Ing. Oliver Kohler danke ich für die Hilfe bei Computerfragen.

Herrn Dr. Klaus Tröster danke ich für die Analyse der Proben mit Hilfe des ICP's.

Mein Dank gebührt auch Herrn Priv.-Doz. Dr. Peter Schwab für die zahlreichen Diskussionen zum Widerstandsverhalten von keramischem MTO.

Herrn Dr. Dietrich Einzel danke ich für die Diskussionen zum Wohllieben-Effekt.

Herrn Dr. Franz Mayr danke ich für die Messungen der AC-Suszeptibilität und zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen.

Ich bedanke mich auch bei Herrn Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda, Mitarbeiter des Lehrstuhls Experimentalphysik V, für die Durchführung der ESR-Messungen zu keramischem MTO und bei Herrn Prof. Dr. Alois Loidl, an dessen Lehrstuhl diese Messungen möglich waren.

Ein besonderer Dank gilt auch der ehemaligen Sekretärin Frau Angela Schreiber und der jetzigen Sekretärin Frau Ursula Fischer für die prompte Erledigung aller administrativen Aufgaben.

Insgesamt bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die tolle Arbeitsatmosphäre, unter dieser ich diese Arbeit anfertigen durfte.

Mein besonderer Dank gilt auch meiner Familie, die mich schon immer sehr unterstützt hat und meiner Freundin Katrin.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Robert Johann Miller
Geburtsdatum: 22.03.1979
Geburtsort: Bobingen bei Augsburg

Schulbildung

1985-1989 Grundschule Süd Königsbrunn
1989-1998 Gymnasium Königsbrunn

Grundwehrdienst

1998-1999 zehnmonatiger Grundwehrdienst in der Luftwaffe

Berufsausbildung

November 1999 Beginn des Studiums der Physik an der Universität Augsburg
ab März 2000 Mitarbeit in der Fachschaft Physik
Oktober 2001 Abschluß des Grundstudiums mit dem Vordiplom
Oktober 2002-März 2003 Forschungsaufenthalt an der RSPHysSE,
Research School for Physical Sciences and
Engineering, Canberra, Australien
Thema: Präparation und Charakterisierung von
SiO₂-Nanokristallen durch EXAFS und TEM
ab Juli 2003 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Chemische Physik
und Materialwissenschaften von Herrn Prof. Dr.
Scherer, Institut für Physik, Universität Augsburg,
mit dem Thema:

„Design der elektronischen Struktur von polymeren metallorganischen Oxiden“

Mai 2005

Diplom in Physik

Juni 2005 -

Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften

Januar 2006-

Fortsetzen der Promotion im internationalen Doktorandenkolleg NanoCat innerhalb des Elitenetzwerkes Bayern